

Synthese unterschiedlicher Tetracene und Untersuchung ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Lena Roos

aus Marktheidenfeld

Würzburg 2022



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Für meine Familie.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2017 bis September 2021 am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

U. Müller, L. Roos, M. Frank, M. Deutsch, S. Hammer, M. Krumrein, A. Friedrich, T. Marder, B. Engels, A. Krueger, J. Pflaum, „Role of Intermolecular Interactions in the Excited State Photophysics of Tetracene and 2,2'-Ditetracene“, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 19435-19446.

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Anke Krüger für die Möglichkeit, diese Dissertation in ihrem Arbeitskreis anfertigen zu können. Ihre Begeisterung, ihr Rat und ihr Wissen, nicht nur in Bereich der Chemie, waren von unschätzbarem Wert. Vielen Dank für die vielen Diskussionen und Lösungsvorschläge, für ihre Unterstützung und ihr Verständnis, wann immer es nötig war.

Weiterhin möchte ich allen Angestellten der Fakultät für Chemie der Universität Würzburg danken, davon insbesondere den Mitgliedern der NMR-, Massenspektrometrie- und Elementaranalyse-Abteilungen Matthias Grüne, Patricia Altenberger, Juliane Adelman, Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Messungen meiner Proben und die vielen Ratschläge und Hilfestellungen. Michael Büchner, dem immer noch eine Lösung für meine Probleme eingefallen ist, auch wenn ich selbst nicht mehr weiter wusste, möchte ich ebenfalls ganz herzlich danken.

Mein Dank gilt auch Bálint Klink, Michael Ramold, Markus Braun und allen Mitarbeitern der Chemikalienausgabe und der Institutsverwaltung. Ohne Euch wäre das Arbeiten in den Arbeitskreisen nicht möglich!

Danken möchten ich ebenfalls meinen Kooperationspartner Ulrich Müller, Dr. Sebastian Hammer und Prof. Dr. Jens Pflaum, Dr. Alexandra Friedrich, Johannes Krebs und Prof. Dr. Todd Marder, Marian Deutsch und Prof. Dr. Bernd Engels, Sebastian Scheidel und Prof. Dr. Ann-Christin Pöpler für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke ebenfalls dem GRK 2112 für die finanzielle Unterstützung, sowie den Mitgliedern für die anregenden Diskussionen.

Bedanken will ich mich ebenfalls bei den Arbeitsgruppen Lambert und Seibel für das kollegiale Miteinander auf dem zweiten Stock. Die Stockwerksfeiern werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Besonders danken möchte ich auch den „alten“ Mitgliedern des AK Krüger Dr. Sarah Schweetberg, Dr. Rachel Buschmann, Dr. Stefan Wachtler und Dr. Johannes Auerswald. Vielen Dank für alles, was ich von euch lernen durfte, eure Geduld und dass ihr mich so aufgenommen habt, dass ich immer gerne in diese Gruppe zurückgekommen bin.

Für das grandiose Arbeitsklima, den guten Zusammenhalt und die Unterstützung in fachlicher und sozialer Hinsicht möchte ich mich auch bei den „neuen“ Mitglieder bedanken: Dr. Sara

Ranjbar, Dr. Viktor Merz, Dr. Johannes Ackermann, Sebastian Vettermann, Christian Bauer und Tobias Neff. Besonders bedanken will ich mich bei Dr. Adam Day für sein unvergleichliches Interesse an wirklich allem und die vielen Diskussionen, bei Julia Puck, die meine Leidenschaft für alles Kreative teilt und bei Dr. Sinem Toksabay, mit der ich während der gesamten Zeit den Laborabzug teilen durfte und mit der ich alle Höhen und Tiefen der Laborarbeit teilen konnte.

Zu Dank verpflichtet bin ich außerdem allen, die meine Arbeit im Rahmen ihrer Ausbildung, Bachelorarbeit oder eines Praktikums unterstützt haben. Das sind Basti Vettermann, Martin Stang, Samuel Jones, Carina Heer, Max Kirchner und Doro Schaffner.

Mein größter Dank gilt meiner ganzen Familie, insbesondere meiner Mama, die mich in allen erdenklichen Situationen immer wieder unterstützt haben und meinem langjährigen Freund Marian, ohne dessen Unterstützung und Liebe ich nicht an der Stelle im Leben wäre, an dem ich gerade bin. Vielen Dank für alles!

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
1.1	Organische Elektronik	9
1.2	Funktionsweise, Eigenschaften und Dotierung von organischen Halbleitern	10
1.3	Organische Solarzellen	13
1.4	Niedermolekulare Halbleiter -„ <i>Small molecules</i> “- für die organische Photovoltaik. 15	
1.5	Die Substanzklasse der Acene	18
1.6	Die Photoreaktionen der Acene	22
1.7	Singulett-Spaltung (<i>singlet fission</i>)	26
1.8	Substituenteneffekte -„ <i>tuning the electronic properties of acenes</i> “	30
1.8.1	Tetracene mit Aryl-Substituenten.....	31
1.8.2	Tetracene mit elektronenziehenden Substituenten	40
1.8.3	Tetracene mit elektronenschiebenden Substituenten.....	43
1.8.4	Cyclopentannulierung.....	45
1.8.5	Dimerbildung.....	47
2.	Aufgabenstellung	52
3.	Hauptteil: Durchführung und Diskussion.....	55
3.1	Synthese und Untersuchungen des 2,2'-Ditetracens	55
3.1.1	Synthese des 2,2'-Ditetracens.....	55
3.1.2	Kristallstruktur des 2,2'-Ditetracens.....	65
3.1.3	Festkörper-NMR des 2,2'-Ditetracens	71
3.2	Synthese und Charakterisierung des 5,6,11,12-Tetramethyltetracens.....	77
3.2.1	Synthese von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen	77
3.2.2	Synthese von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen	80
3.2.3	Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen	82
3.2.4	Untersuchungen zur Stabilität gegenüber photoinduzierter Degradierung	87

3.3	Synthese und Charakterisierung von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen	91
3.3.1	Synthese des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens	91
3.3.2	Kristallstruktur des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens	98
3.3.3	Untersuchungen der elektronischen und optischen Eigenschaften von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen	101
3.3.4	Untersuchung der Stabilität gegenüber photoinduzierter Degradierung	103
3.4	Synthese und Charakterisierung des 5,6,11,12-Tetravinyltetracens.....	105
3.4.1	Synthese von 5,6,11,12-Tetravinyltetracen und (1S,3S)-8,9-Divinyl-2,3- dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen	106
3.4.2	Untersuchungen der elektronischen und optischen Eigenschaften von Tetravinyltetracen und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3- methanobenzo[fg]tetracen	109
3.4.3	Untersuchung der Stabilität gegenüber photoinduzierter Degradierung	116
3.5	Versuche zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracens.....	119
3.6	Vergleich der elektronischen und optischen Eigenschaften der von 5,6,11,12- Tetramethyltetracen, Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen, 5,6,11,12- Tetravinyltetracen und (1S,3S)-8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3- methanobenzo[fg]tetracen	126
3.6.1	Elektronische und optische Eigenschaften	126
3.6.2	Stabilität gegenüber photoinduzierter Zersetzung	128
4.	Zusammenfassung und Ausblick	133
4.1	2,2'-Ditetracen	133
4.2	Tetracene mit Alkyl- und Vinylseitenketten	138
5.	Summary	144
5.1	2,2'-Ditetracene	144
5.2	Tetracene with alkyl and vinyl side chains.....	148
6.	Experimenteller Teil.....	155
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	155
6.1.1	Eingesetzte Substanzen.....	155

6.1.2	Methoden und Geräte	155
6.2	Synthesen und Charakterisierung	160
6.2.1	Synthese des 2,2'-Ditetracens.....	160
6.2.2	Synthese von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen, 5,6,11,12-Tetravinyltetracen und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen.....	175
6.2.3	Synthese von 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen.....	184
6.2.4	Versuche zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracens (99)	195
7	Anhang	202
7.1	Abkürzungsverzeichnis	202
7.2	Literaturverzeichnis	204
7.3	Substanzverzeichnis.....	220

1. Einleitung

Seit Mitte der 1950er Jahre sind Verbindungen wie Silizium und Galliumarsenid als anorganische Halbleiter, Siliziumdioxid als Isolator und Metalle wie Aluminium und Kupfer als Grundlage der Halbleiterelektronik aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken und der Grundstein unserer modernen Industriegesellschaft.^[1]

Bis heute spielt Silizium immer noch eine wichtige Rolle in der Elektrotechnik. Da das von der Solarindustrie verwendete polykristalline Silizium einen Reinheitsgrad von 99.9999999 % benötigt und das Silizium der Elektroindustrie zusätzlich einen Einkristall bilden muss, werden bei der Produktion des Halbleiters, trotz der Entwicklung energieeffizienterer Methoden, enorme Energiemengen verbraucht.^[2-3] Weiterhin halten die Silizium-basierten Halbleiter aufgrund ihrer spröden Beschaffenheit keinen mechanischen Belastungen stand und sind produktionsbedingt auf einen Durchmesser von < 300 mm limitiert.^[4-6] Diese Limitierung kann mittlerweile durch den Einsatz von Dünnschichtmodulen überwunden werden. Hierbei werden dünne photoaktive Schichten aus z. B. kristallinem Cadmiumtellurid oder Galliumarsenid auch großflächig auf Substrate wie Metall, Glas oder Kunststoff aufgebracht und sind somit teilweise mechanisch flexibel.^[7] Der Aufbau der photoaktiven Schichten sind aber nicht nur durch anorganische, sondern auch durch organische Materialien möglich.

1.1 Organische Elektronik

Aus diesen Gründen wurde in den letzten drei Jahrzehnten intensiv an einer weiteren Klasse von Verbindungen für die Halbleiterindustrie geforscht: elektrisch leitfähige Polymere und organische Moleküle mit dem Potenzial, die anorganischen, kostenintensiven Halbleitermaterialien in vielen Bereichen zu ersetzen. Dieser allgemein als organische Elektronik bekannte Bereich wurde Ende der 1970er Jahre durch die späteren Nobelpreisträger Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa begründet, der ihnen für „*die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren*“ verliehen wurde.^[8-10] Bisher waren Polymere vor allem als Isolatoren bekannt. Undotiertes Polyacetylen weist allerdings bereits eine elektrische Leitfähigkeit auf, die im Bereich eines typischen Halbleiters liegt. Durch die Dotierung mit Iod erhöht sie sich beispielsweise für *trans*-Polyacetylen (**1**) bei Raumtemperatur um das Zehnmillionenfache und liegt damit in einem Bereich, der bis dahin nur für Metalle

gemessen wurde.^[8, 11] Weitere Beispiele für leitende Polymere, wie auch in Abb. 1.1 gezeigt, sind Polypyrrol (3)^[12-14] und Polythiophen (4)^[15-17], die direkt dotiert synthetisierbar und wie Polyphenylvinyl (5)^[18-19] und Polyanilin (6)^[20-21] luft- und feuchtigkeitsstabil sind. Auch bestimmte kleinere organische Moleküle, wie beispielsweise Pentacen und Tetracen, Oligothiophene und Triphenylaminderivate weisen im Festkörper eine elektrische Leitfähigkeit auf.^[22]

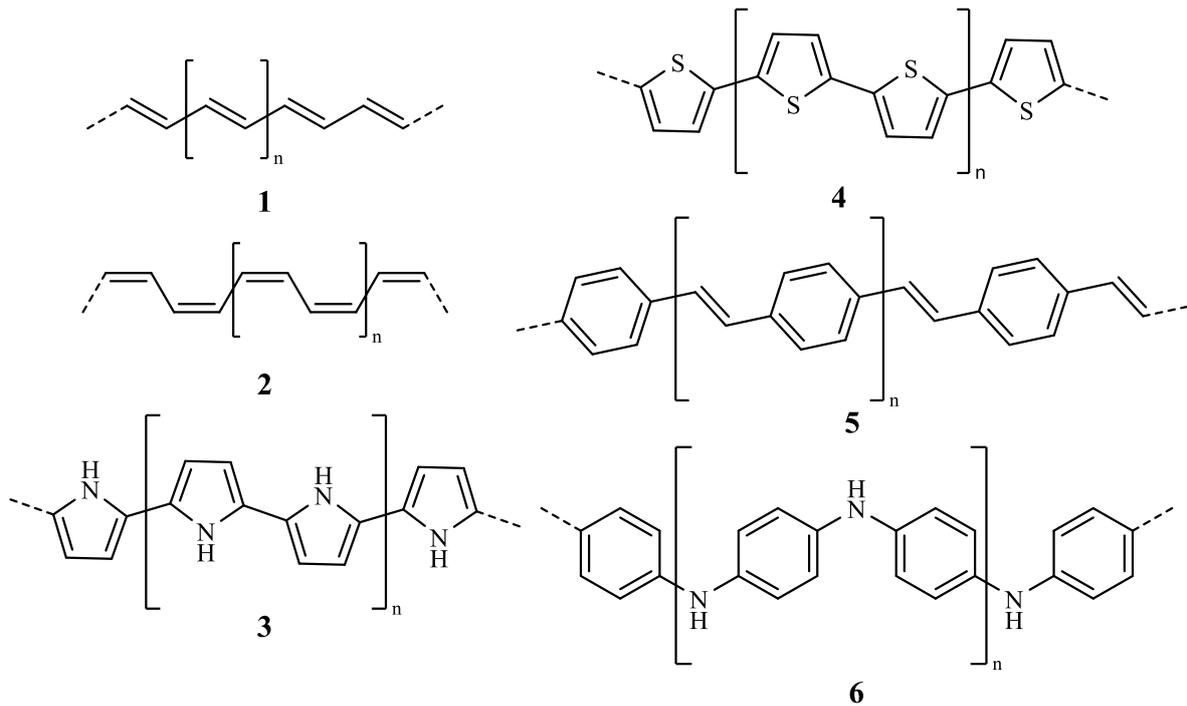


Abb. 1.1: Strukturen leitfähiger Polymere: *trans*-Polyacetylen (1), *cis*-Polyacetylen (2), Polypyrrol (3), Polythiophen (4), Polyphenylvinyl (5) und Polyanilin (6).

1.2 Funktionsweise, Eigenschaften und Dotierung organischer Halbleiter

Die elektrische Leitfähigkeit anorganischer und organischer Halbleiter lässt sich durch die Bandstruktur des entsprechenden Materials erklären. Wie in Abb. 1.2 gezeigt, entstehen aus den diskreten Energieniveaus der Atome oder Moleküle in einem Festkörper durch intermolekulare Wechselwirkungen quasi-kontinuierliche Energiebänder. Bei anorganischen Halbleitern sind diese Wechselwirkungen sehr stark ausgeprägt, während es zwischen den einzelnen Molekülen niedermolekularer organischer Halbleiter in der Regel nur zu schwachen Interaktionen kommt. Man bezeichnet die organischen Halbleiter auch als van-der-Waals-gebundene Festkörper. Die molekulare Identität des Festkörpers bleibt erhalten, da die Delokalisation der π -Elektronen auf das aromatische Molekül beschränkt und die Bänder

aufgrund dessen nur schwach ausgeprägt sind. Pauschal weisen die organischen Halbleiter eine eher niedrige Ladungsträgermobilität auf, da der Ladungstransport hauptsächlich durch „Hopping“ der Ladungsträger von Molekül zu Molekül, oder im Fall der Polymere, von Strang zu Strang erfolgt und nicht durch den bei anorganischen Materialien auftretenden, weitaus effizienteren Bandtransport.^[23]

Die Bänder werden energetisch von unten nach oben mit der entsprechenden Anzahl an verfügbaren Elektronen im Festkörper besetzt, wobei das Energieniveau bis zu dem sich am absoluten Nullpunkt, also im absoluten Grundzustand eines Systems, noch Elektronen befinden, als Fermi-Niveau bezeichnet wird.^[24]

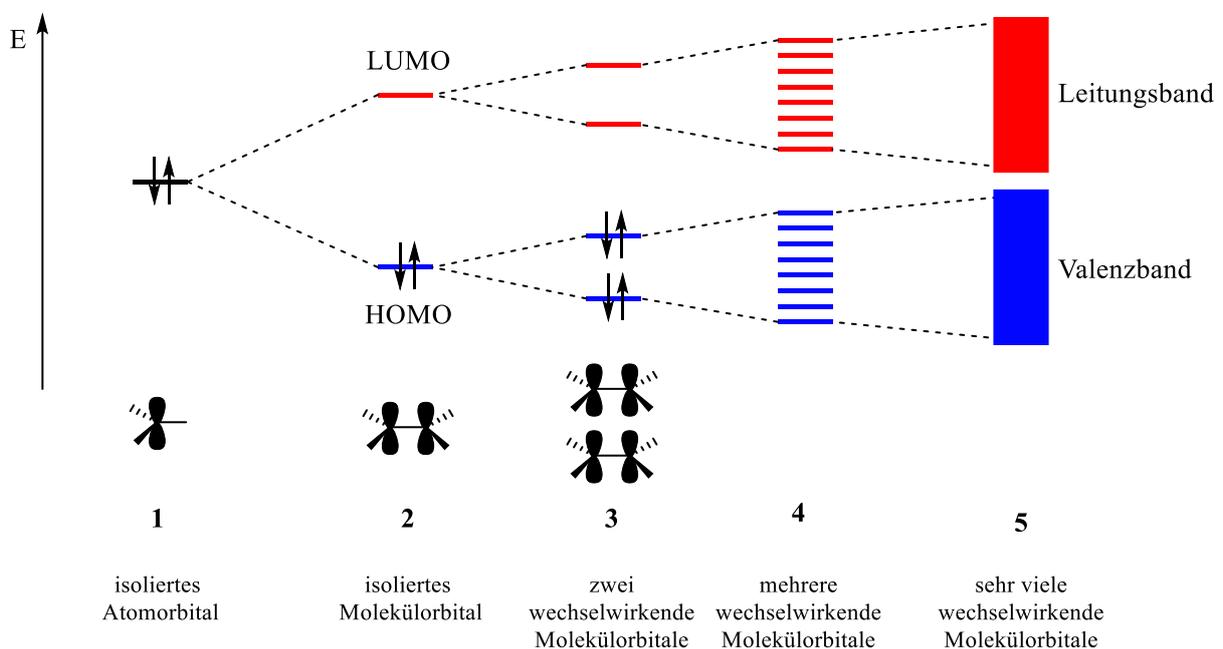


Abb. 1.2: Ausgehend von den diskreten Energieniveaus einzelner Atome und Moleküle (links) entstehen quasi-kontinuierliche Energiebänder in einem Festkörper (rechts). In Anlehnung an ^[25].

Bei metallischen Leitern ist das oberste besetzte Band (Valenzband) nur partiell aufgefüllt, wodurch sich die Elektronen, aufgrund der freien erreichbaren Zustände, entsprechend der Richtung des angelegten elektrischen Feldes uneingeschränkt bewegen können. Bei Isolatoren dagegen ist das Valenzband vollständig mit Elektronen aufgefüllt und durch eine Bandlücke E_g vom energetisch nächsthöheren Band (Leitungsband) getrennt. Die Bandlücke ist in diesem Fall so groß, dass ein elektronischer Übergang aus dem Valenzband in das Leitungsband selbst bei thermischer Anregung des Materials nicht möglich ist.^[24]

Bei Halbleitern existiert ein leeres Leitungsband energetisch unmittelbar oberhalb des gefüllten Valenzbandes und ermöglicht somit den Übergang von Elektronen durch thermische Anregung. Durch die Zufuhr von thermischer Energie steigt zum einen die Population des Leitungsbandes durch Elektronen an, zum anderen entstehen im Valenzband sogenannte „Löcher“: freie Stellen aufgrund der fehlenden Elektronen, die aber ebenfalls am elektrischen Leitungsmechanismus teilnehmen. Die Halbleiter, bei denen die Anzahl der Elektronen der Anzahl der Löcher entspricht, werden als intrinsisch bezeichnet. Als extrinsische Halbleiter werden die Materialien bezeichnet, deren elektronische Eigenschaften gezielt durch Dotierung mit z. B. Fremdatomen verändert wurden. Diese werden wiederum in n -dotierte und p -dotierte Halbleiter unterteilt: Wie in Abb. 1.3 zu sehen, wird bei n -dotierten Festkörpern das Fermi-Niveau mit Hilfe von zusätzlichen Elektronen angehoben, bei p -dotierten Materialien wird es dagegen als Folge hinzugefügter Löcher abgesenkt.^[24]

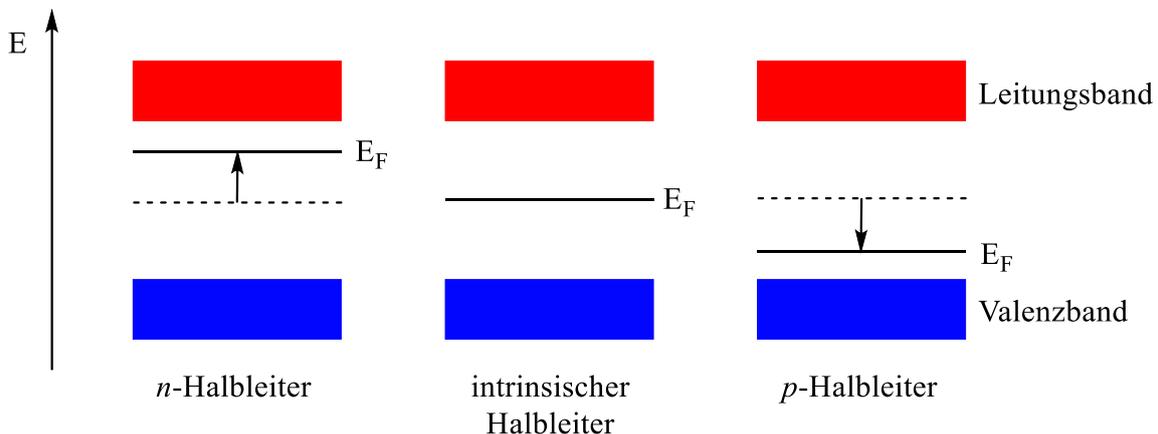


Abb. 1.3: links: Anhebung des Fermi-Niveaus in einem n -dotierten Halbleiter durch zusätzliche Elektronen; mittig: Intrinsischer Halbleiter mit unverändertem Fermi-Niveau; rechts: Absenkung des Fermi-Niveaus aufgrund der p -Dotierung im Halbleiter. In Anlehnung an ^[26].

Während die Änderung der elektronischen Eigenschaften von anorganischen Materialien durch Dotierung mit Fremdatomen durch z.B. Diffusionsprozesse oder Implantationsverfahren energieintensiv und aufwändig ist, können die elektronischen Eigenschaften von organischen Materialien sehr einfach durch gezielte Synthese variiert und dadurch maßgeschneidert an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden.^[27-31]

Die halbleitenden organischen Materialien können zwar in Punkten wie Ladungsträgermobilität und industrieller Verfügbarkeit oft noch lange nicht mit ihren anorganischen Pendanten mithalten, es ergeben sich aufgrund ihrer kostengünstigen Produktion, einfachen

Herstellungsverfahren, dem geringen Gewicht und der Kompatibilität mit einer Vielzahl von Substraten, wie beispielsweise biegbaren Folien oder Glas, vielfältige und neue Anwendungsmöglichkeiten. Smartphone-Displays, transparente Leuchtelemente und gekrümmte oder faltbare Bildschirme sind nur einige Beispiele von bereits kommerziell erhältlichen Produkten.^[32-37] Zukünftig wird auch ein weiterer Bereich eine wichtige Rolle spielen: Organische Photovoltaik, die sich auf verschiedenste Substrate aufbringen lässt und somit eine Energieerzeugung an völlig neuen Orten ermöglicht.^[38-39]

1.3 Organische Solarzellen

Photovoltaik-Anlagen zur Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie sind unverzichtbar bei der Umstellung von der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Erdgas auf saubere, erneuerbare Methoden zur Energiegewinnung. Bei einem Großteil der verbauten Anlagen, die man immer häufiger auf Hausdächern, aber auch in den riesigen Solarparks sieht, handelt es sich um die typischen Silizium-Solarzellen, die durch ihr enormes Gewicht auch aufwändige Befestigungssysteme benötigen. Dagegen sind organische Solarzellen (OSC, *organic solar cells*) mit einer aktiven Schicht aus kleinen organischen Molekülen oder Polymeren, transparent, leicht und flexibel und können so Bereiche, die vorher nicht geeignet waren, wie Fenster und andere Gebäudeoberflächen, zur Energiegewinnung nutzbar machen.

Für die Herstellung organischer Solarzellen werden zwei Methoden unterschieden: Aus Lösungsprozessen (*solution-processed*) oder durch thermisches Verdampfen (*thermal evaporation*). Durch ersteres können Solarzellen sehr einfach und kostengünstig auf große Flächen und flexible Materialien durch verschiedene Drucktechniken aufgebracht und somit für die Massenproduktion zugänglich gemacht werden. Beim thermischen Verdampfen dagegen können auch unlösliche Materialien verwendet werden. Durch die Regelung der Temperatur erhält man direkt Kontrolle über die Verdampfungsrate des Materials und über die Schichtdicke.^[40-42] Der Aufbau erfolgt in beiden Fällen in Schichten. In Abb. 1.4 ist schematisch der Aufbau einer *p-i-n*-Solarzelle gezeigt.^[23, 43]

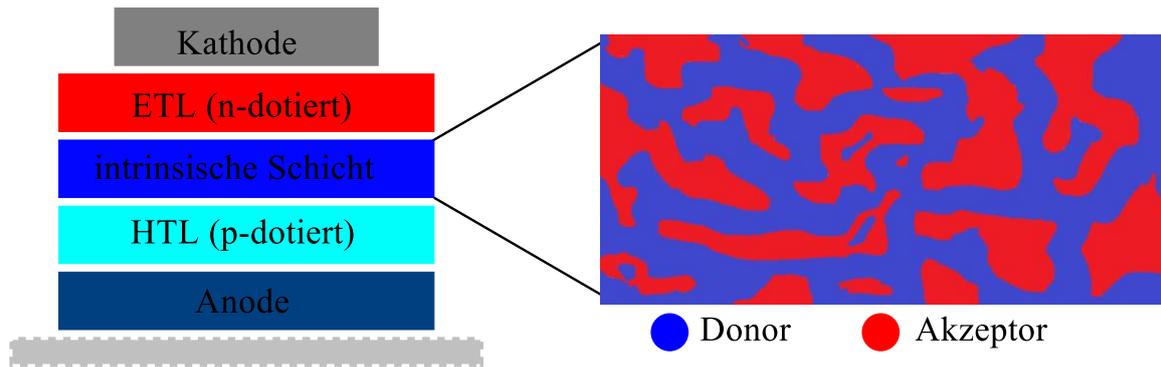


Abb. 1.4: Schematischer Aufbau einer *p-i-n*-Solarzelle: Anode-Lochtransportschicht (HLT, hole transport layer, *p*-dotiert) - intrinsische Schicht (bulk heterojunction aus Donor und Akzeptor) - Elektronentransportschicht (ETL, electron transport layer) -Kathode. In Anlehnung an ^[23, 43].

Dieser beinhaltet eine photoaktive, intrinsische Schicht, die aus einer Mischung von Donor- und Akzeptormolekülen besteht und in der, durch Absorption eines Photons, Ladungsträger erzeugt werden. Anders als in anorganischen Zellen werden hier aber nicht direkt getrennte Elektronen und Löcher generiert, sondern sogenannte Exzitonen, gebundene Elektron-Loch-Paare mit einer Bindungsenergie in der Größenordnung von 0.5 eV, die erst an geeigneten Grenzflächen, wie dem Heteroübergang zwischen Donor- und Akzeptormaterial, getrennt werden müssen. Aufgrund der geringe Exzitonen-Diffusionslänge vieler organischer Materialien ist der Aufbau der photoaktiven Schicht als Mischung zwischen Akzeptor- und Donormaterial (*bulk heterojunction, BHJ*) mit möglichst vielen Grenzflächen sehr effektiv.^[43]

Flankiert wird die intrinsische Schicht durch zwei Transportschichten, die zum schnellen Abtransport der generierten Ladungsträger zu den Elektroden dienen. Durch die Dotierung der Lochtransportschicht mit *n*-Halbleitern und der Elektronentransportschicht mit *p*-Halbleitern wird die Leitfähigkeit der beiden Schichten deutlich erhöht. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Prozesse ist in Abb. 1.5 gezeigt.^[44-46]

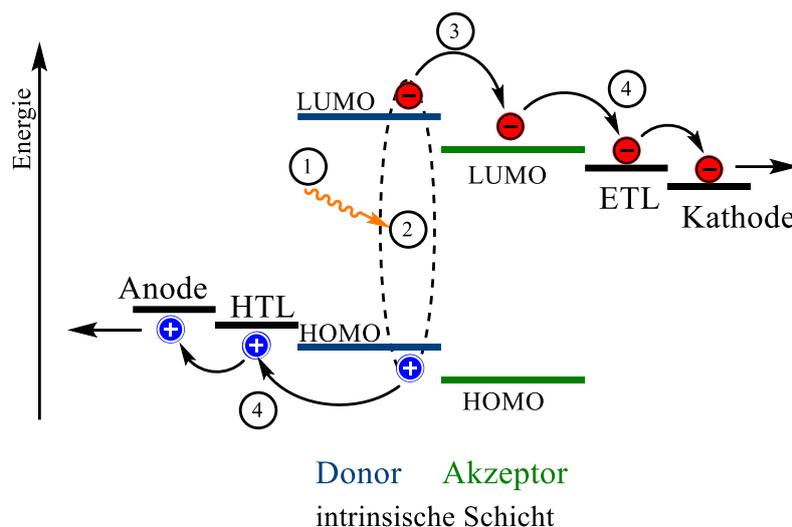


Abb. 1.5: Energiediagramm zur Veranschaulichung der Prozesse in einer organischen Solarzelle: 1. Absorption eines Photons; 2. Bildung des Exzitons; 3. Ladungstrennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche; 4. Abtransport der Ladungsträger.^[23]

In den letzten Jahren gab es enorme Fortschritte hinsichtlich des Wirkungsgrades organischer Solarzellen. Den derzeitig höchsten Wert mit 15.2 % erreichte das Freiburger Materialforschungszentrum FMF der Universität Freiburg im Jahr 2021 auf einer Fläche von 1 cm^2 .^[47] Es ist jedoch absehbar, dass OSCs in nächster Zeit nicht mit der Effizienz anorganischer Solarzellen mithalten können. Die Vorteile der OSC liegt in anderen Bereichen, wie der schnellen Herstellung, den geringen Kosten und der großflächigen Anwendung, und sollten keinesfalls als Konkurrenz zu Si-Zellen, sondern vielmehr als eigenständiger Beitrag zur Energieerzeugung gesehen werden.

Im Folgenden sollen geeignete organische Materialien für die photoaktive Schicht organischer Photovoltaik-Bauteile vorgestellt werden, wobei der Fokus auf kleine, niedermolekulare organische Moleküle („*small molecules*“) gelegt wird.

1.4 Niedermolekulare Halbleiter - „*Small molecules*“- für die organische Photovoltaik

Kleine halbleitende Moleküle werden als aktive Materialien in OSCs eingesetzt und besitzen gegenüber den polymeren Halbleitern einige Vorteile: Durch die gezielte Synthese der Moleküle werden definierte Strukturen mit genauen Molekulargewichten erreicht, deren Reinheit und Zusammensetzung reproduzierbar bleibt. Eine Einteilung in *p*-Halbleiter und *n*-Halbleiter ist hier notwendig, da erstere als Elektronendonator und letztere als Elektronenakzeptor eingesetzt werden.^[48]

Dominiert wird der Bereich der Elektronenakzeptoren hauptsächlich von Fullerenderivaten, wie beispielsweise [6,6]-Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester (PCBM, **7**). Aufgrund der kugelförmigen Struktur ist es planaren Akzeptoren klar überlegen, da die Isotropie der Molekülstruktur die Chance zur idealen Ausrichtung zum π -System des Donors erhöht.^[48] In letzter Zeit wurden aber auch andere Substanzklassen erfolgreich als Akzeptor erprobt: verschiedene Rylene-Farbstoffe, wie beispielsweise das 3-pentylsubstituierte Perylendiimid **8**, wurden infolge ihrer hervorragenden Lichtbeständigkeit, ihren hohen Absorptionskoeffizienten und einer Elektronenaffinität, die der der Fullerene sehr ähnlich ist, als alternative Elektronenakzeptoren untersucht. Weiterhin können die Eigenschaften durch den Austausch der Substituenten am Stickstoff des Imids oder am Rylene-Grundgerüst verändert und somit an spezielle Anforderungen angepasst werden.^[48-50]

Eine eher untergeordnete, aber sehr interessante Rolle spielen die Acene: Pentacen und Tetracen sind als Elektronendonatoren gut untersucht und werden klassischerweise auch als solche eingesetzt. Allerdings führt die Einführung elektronenziehender Substituenten wie beispielsweise Trifluormethyl-Gruppen zur Absenkung der HOMO/LUMO-Energien, wodurch z.B. **9** entsteht, das als Elektronenakzeptor genutzt werden kann.^[51]

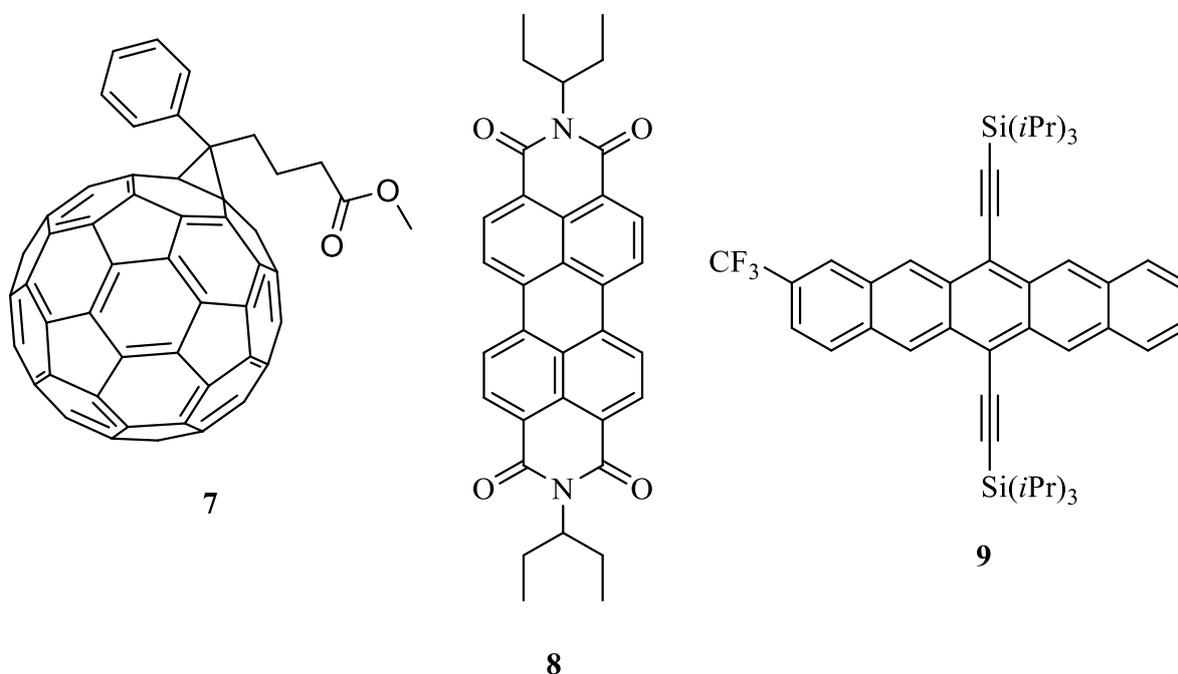


Abb. 1.6: Als Elektronenakzeptor eingesetzte Substanzen: Fulleren-Derivat PCBM (**7**), pent-3-ylsubstituiertes Perylendiimid **8** und ein Trifluormethylpentacen-Derivat (**9**).

Variantenreicher sind die Materialien, die sich als Elektronendonatoren in der aktiven Schicht von Solarzellen eignen. Einschränkungen für mögliche Moleküle ergeben sich aus elektronischen Anforderungen, wie beispielsweise die energetische Lage von HOMO/LUMO und Größe der Bandlücke, optischen Anforderungen wie Absorptionskoeffizienten, sowie aus der Mobilität der Löcher (*hole mobility*) und der Exzitonen-Diffusionslänge. Unter den als Donatoren eingesetzten *small molecules* sind Farbstoffe wie Phthalocyanine, Merocyanine und Perylendiimide sehr weit verbreitet, aber auch Oligothiophene, Triphenylamin-Derivate und die Substanzklasse der Acene eignen sich als Elektronendonatoren.^[48]

Phthalocyanin, ein planarer, hocharomatischer 18- π -Makrozyklus mit einer alternierenden Stickstoff-Kohlenstoff-Struktur zeichnet sich durch seine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Die optoelektronischen Eigenschaften des Moleküls lassen sich durch die Bildung von Metallphthalocyaninen steuern, wobei **10** und **11** aufgrund ihrer großen Exzitondiffusionslänge, im Vergleich zu anderen Metallphthalocyaninen, bevorzugt in OSCs verwendet werden.^[52-53] Merocyanine, wie beispielsweise **12**, wurden von Würthner *et al.* intensiv untersucht und in mehreren Beispielen unter Laborbedingungen mit Fullerenen als Elektronenakzeptoren erfolgreich getestet. Sie bestehen aus einer Donor- und einer Akzeptoreinheit (D-A-System) und weisen ein großes Dipolmoment und hohe Extinktionskoeffizienten auf. Durch Variation der Substituenten kann das Absorptionsspektrum von blauem Licht bis in den IR-Bereich angepasst werden.^[54-57] Oligothiophene gehören aufgrund ihrer hohen Ladungsträgermobilität, ihrer kleinen Bandlücke und der einfachen Synthese zu den häufigsten verwendeten Halbleitern. Die elektronischen und optischen Eigenschaften lassen sich einfach kontrollieren: Oligothiophen **13**, ein Molekül mit fünf Thiophen-Einheiten, das an beiden Enden mit elektronenziehenden Dicyanovinylgruppen versehen ist (A-D-A-System), besitzt eine deutlich kleinere Bandlücke als das Thiophen ohne Funktionalisierung.^[58-59]

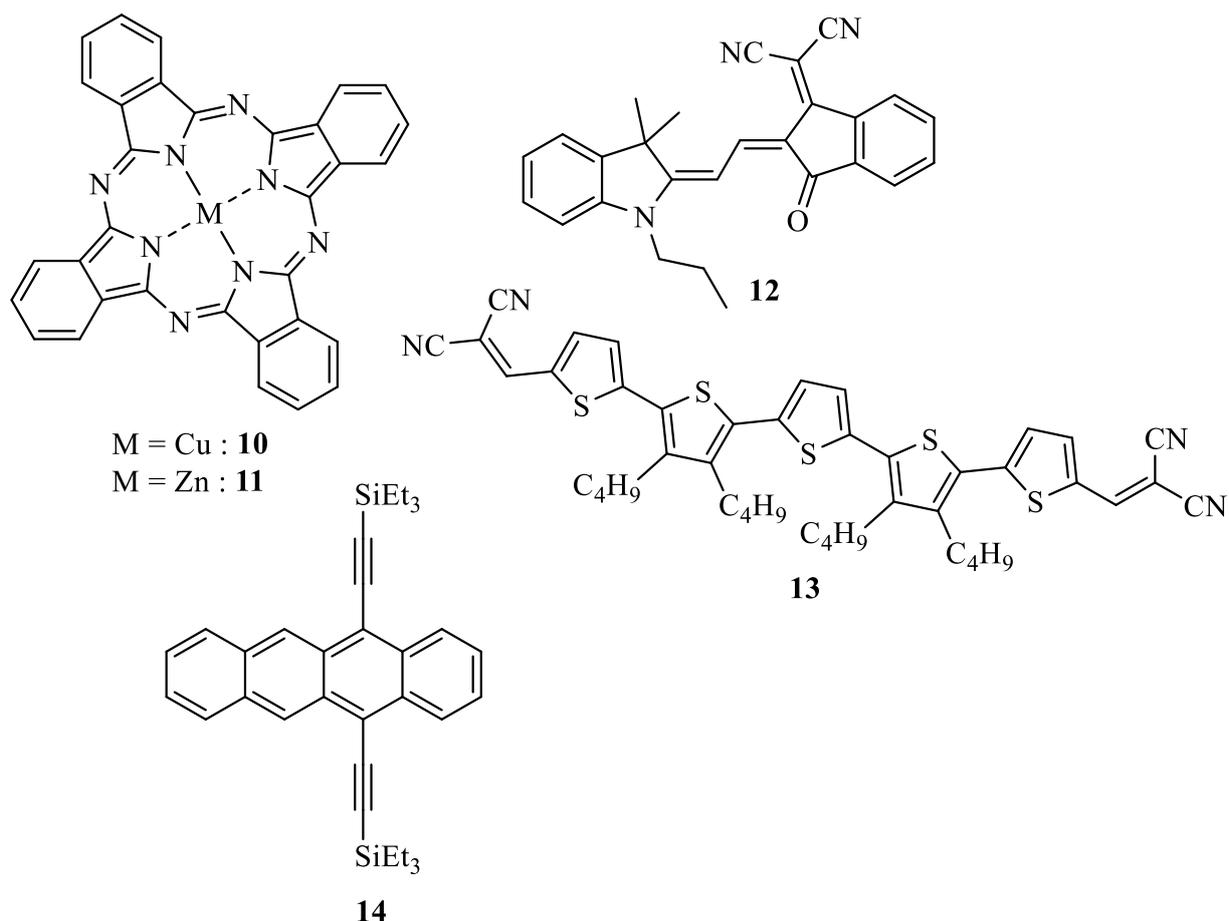


Abb. 1.7: Als Elektronendonatoren eingesetzte Moleküle aus den Klassen der Phthalocyanine (**10** und **11**), Merocyanine (**12**), Oligothiophene (**13**) und Acene (**14**).

Die Substanzklasse der Acene ist ebenfalls gut untersucht, vor allem im Hinblick auf ihre *p*-Halbleitereigenschaften in organischen Feldeffekttransistoren. Aber auch in der organischen Photovoltaik finden sie aufgrund ihrer guten Lochmobilität und ihrer breiten Absorptionsbande Anwendungsmöglichkeiten. Durch die Substitution mit Triethylsilylethynyl-Gruppen an den mittleren Ringen der linearen Acene, wie beispielhaft gezeigt bei **14**, kann deren Löslichkeit erhöht und damit eine lösungsbasierte Verarbeitung ermöglicht werden. Weiterhin kann durch die Substitution auf das Packungsmotiv im Festkörper Einfluss genommen werden.^[60]

1.5 Die Substanzklasse der Acene

Die Acene, eine Molekülgruppe mit linear annelierten Benzolringen, rückten aufgrund ihrer einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften in den Fokus vieler Forschergruppen. Während sie früher häufig in Mottenkugeln oder als Ausgangsstoffe für synthetische Farbstoffe wie Alizarin eingesetzt wurden, sind in jüngerer Zeit besonders die höheren Vertreter,

angefangen mit Tetracen, potenziell von großem Interesse für die organische Elektronik.^[61] Die Synthese neuer Derivate mit verschiedenen Funktionalisierungen und die Untersuchungen der Eigenschaften dieser Moleküle wurde maßgeblich durch ihren möglichen Nutzen als Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren und sowohl als Elektronendonatoren als auch Akzeptoren in der organischen Photovoltaik beeinflusst. Ihre energetisch tiefliegenden HOMOs, die ausgeprägten zweidimensionalen elektronischen Wechselwirkungen im Festkörper, die hohen Ladungsträgermobilitäten und die Prognose, dass mit zunehmender Anellierung die Exzitonenbindungsenergie schnell kleiner wird, machen sie zu aussichtsreichen Kandidaten in diesem Gebiet.^[62-63] In Abb. 1.8 sind die wichtigen Acene Naphthalin (**15**), Anthracen (**16**), Tetracen (**17**), Pentacen (**18**) und Rubren (**19**) gezeigt. Während Naphthalin und Anthracen aus Steinkohleteer gewonnen werden können, mussten für Tetracen (**17**), Pentacen (**18**) und Rubren (**19**) aufwändige Synthesestrategien entwickelt werden.

Mit der zunehmenden Anzahl an linear anellierten aromatischen Ringen geht eine enorme Änderung der Moleküleigenschaften einher. Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass mit ansteigender Zahl an Ringen im System die Löslichkeit und die Stabilität der Systeme sinken, während die Reaktivität und Ladungsträgermobilität aufgrund des vergrößerten π -Systems zunehmen. So ist beispielsweise Pentacen (**18**) instabil an Luft und schlecht löslich in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln, weist aber bei Raumtemperatur eine hohe Ladungsträgermobilität auf.^[64] Das nächstgrößere System Hexacen und die höheren Homologe sind mittlerweile zwar bekannt und synthetisch zugänglich, aber bisher aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und Stabilität kaum untersucht.^[65-71] Einen Teil dieses Verhaltens lässt sich mit Clars Sextett-Regel und dem zunehmend biradikalischen Charakter bei höheren Acenen erklären.

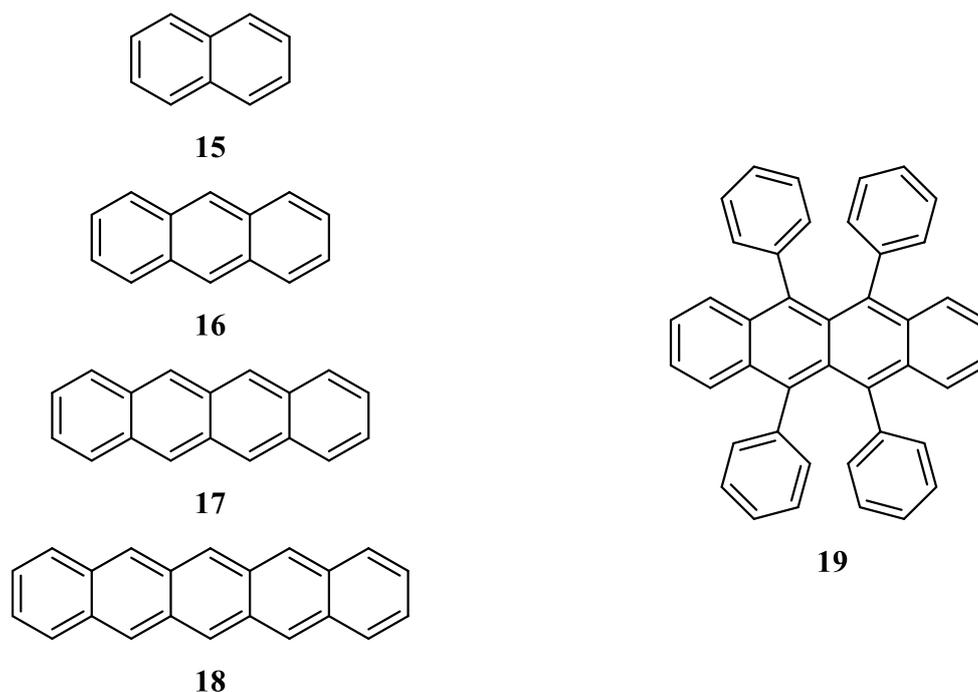


Abb. 1.8: Strukturen der Acene Naphthalin (**15**), Anthracen (**16**), Tetracen (**17**), Pentacen (**18**) und Rubren (**19**).

Die von Eric Clar im Jahr 1972 aufgestellte Regel schätzt die Stabilität von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) anhand der Anzahl der zeichnerisch möglichen Elektronensextette im π -System ab. Befinden sich 6 π -Elektronen in einem einzigen Ring, weist dieser eine „aromatische“ oder benzoide Stabilisierungsenergie auf. Wendet man dieses Konzept auf die Acene an, weisen diese, unabhängig von ihrer Länge, nur ein sogenanntes Clar-Sextett auf. Mit zunehmender Länge werden immer mehr nicht-benzoide Ringe hinzugefügt, womit sich die Stabilisierungsenergie auf immer mehr Ringe verteilen muss. Dies führt zu einer Abnahme der Stabilität und einer Zunahme der Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge.^[72-74]

Die Anzahl der benzoiden Ringe lässt sich nur in einer offenschaligen Resonanzstruktur mit diradikalischem Charakter erhöhen. Bei Acenen, die größer sind als Pentacen wird ein offenschaliger Grundzustand diskutiert, bei den kleineren Homologen geht man aufgrund theoretischer Berechnungen von einem geschlossenschaligen Grundzustand aus.^[75]

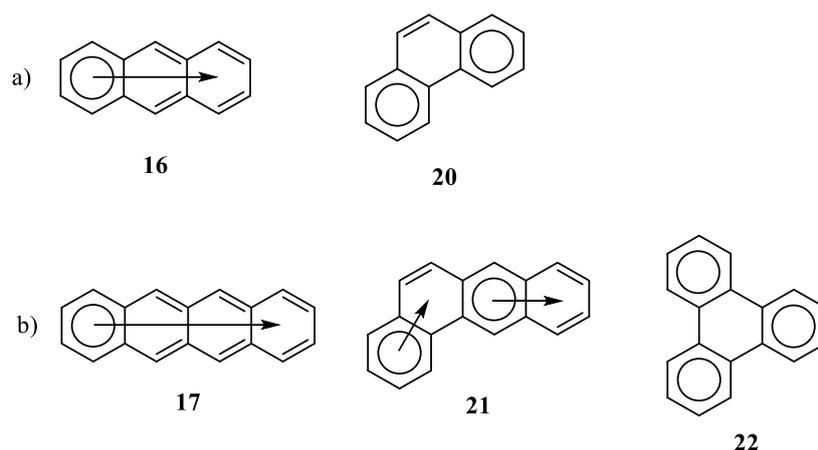


Abb. 1.9: Clar-Strukturen von a) Anthracen und Phenanthren; b) Tetracen, Tetraphen und Triphenylen. Die Clar-Sextetts sind durch Ringe in die Molekülstruktur gekennzeichnet.^[74]

Durch angular anellierte Ringe können Elektronensextetts hinzugefügt werden, was in einer Stabilisation der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe resultiert. Vergleicht man beispielsweise Anthracen (**16**) mit Phenanthren (**20**), so hat Phenanthren ein um 0.4 eV höheres Ionisierungspotential und einen größeren HOMO-LUMO-Abstand.^[76] Geht man einen Schritt weiter zu PAKs mit vier Kohlenstoffringen, so ergeben sich ähnliche Muster wie bei Anthracen (**16**) und Phenanthren (**20**): Tetracen (**17**) besitzt ein Clar-Sextett, Tetraphen (**21**) zwei. Triphenylen (**22**) dagegen besitzt bei der gleichen Anzahl von Ringen drei Clar-Sextetts und keinen nicht-benzoiden Ring. Solche Verbindungen wurden von Clar als „fully-benzoid“ bezeichnet und gelten als besonders stabil und unreaktiv.^[72-73]

Während in Phenanthren (**20**) die Position der beiden aromatischen Sextetts an den äußeren Ringen klar zu sein scheint und sowohl mit theoretischen als auch experimentelle Daten im Einklang steht, ist die Situation für Anthracen (**16**) und seine Homologen komplizierter.^[77-79] Für Anthracen lassen sich formal drei mögliche Strukturen schreiben, wobei die Lage des Clar-Sextetts in jeden der drei Ringe gleich wahrscheinlich erscheint. Glidewell und Lloyd postulierten 1984 aufgrund der Bindungslängen im Anthracenmolekül, dass die Aromatizität am mittleren Ring am höchsten sei.^[80] Dies wurde mittlerweile in mehreren theoretischen Betrachtungen bestätigt, unter anderem durch die Berechnung des NICS-Wertes (*nucleus independent chemical shift*), bei dem negative Werte die Aromatizität und positive Werte die Antiaromatizität eines Systems ausdrücken.^[81-84] Auch bei Tetracen (**17**), Pentacen (**18**) usw. weisen die inneren Ringe bzw. der innerste Ring immer den höchsten aromatischen Charakter

auf. Im Gegensatz zu Clars Regel scheint allerdings auch die Aromatizität der Moleküle mit größerer Ringanzahl zu steigen.^[81]

Eine relativ geringe Auswirkung hat die Größe der Acene auf ihre Anordnung im Festkörper: Tetracen (**17**) und Pentacen (**18**) ordnen sich, wie alle unsubstituierten Acene, im Festkörper in einer fischgrätenähnlichen Struktur (*herringbone-structure*) an, wobei die Kante der langen Seite des Moleküls mit der π -Elektronenebene des benachbarten Chromophors interagiert (*edge-to-face*).^[85-88]

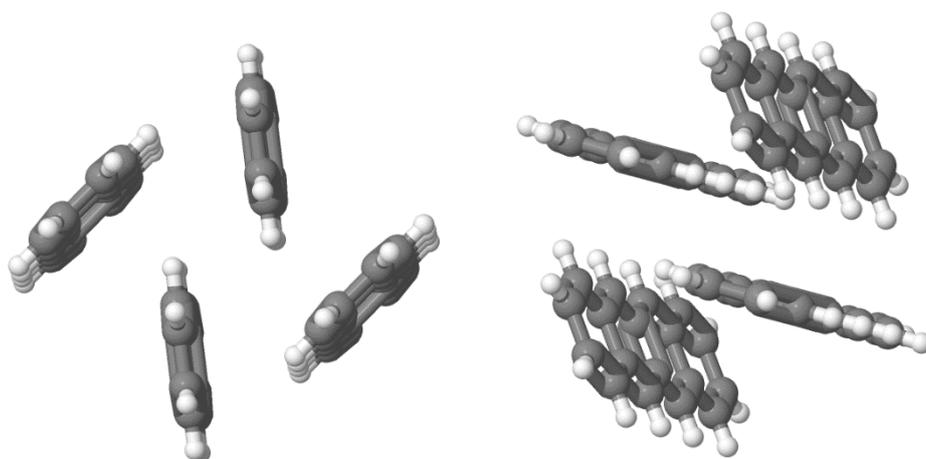


Abb. 1.10: Struktur von Tetracen (**17**) und Anordnung im Festkörper (CSD-Eintrag: TETCEN01).^[89]

1.6 Die Photoreaktionen der Acene

Die Reaktivität der Acene nimmt, wie bereits in Kap. 1.5 erwähnt, mit zunehmender linearer Anellierung zu. Die Reaktionen finden bevorzugt an den mittleren Ringen der Acene statt. Dies lässt sich durch die Annahme erklären, dass nach Clar bei zunehmender Länge des Moleküls ein einzelnes stabilisierendes aromatisches Sextett über immer größere Oberflächen verteilt ist. Durch die Reaktion an den mittleren Ringen wird die Konjugation durchbrochen, was zu zwei kleineren Acenen mit jeweils einem eigenen aromatischem Sextett führt. Während Benzol und Naphthalin (**15**) reaktionsträge bezüglich Additionsreaktionen sind, reagieren Anthracen (**16**) und Tetracen (**17**) recht einfach in Diels-Alder-Reaktionen oder in Additionsreaktionen mit Brom.^[90-93]

Die Reaktionsfreudigkeit resultiert jedoch auch in der Abnahme der Stabilität gegenüber Umgebungseinflüssen. Es ist lange bekannt, dass Acene unter Lichteinfluss unterschiedliche Reaktionen eingehen können.^[94-96] Sie reagieren zum Beispiel, wie in Abb. 1.11 gezeigt, mit

unter Lichteinstrahlung gebildetem Singulett-Sauerstoff unter Zerstörung des aromatischen Systems zu sogenannten Endoperoxiden.^[95] Diese Reaktion erschwert die Synthese und Charakterisierung vor allem der längeren Acene ungemein und ist der Grund, warum über Acene mit mehr als sechs aromatischen Ringen kaum etwas bekannt ist.^[97] Weiterhin ist die Endoperoxidbildung ein entscheidendes Hindernis für die praktische Anwendung der Substanzklasse.^[98-100]

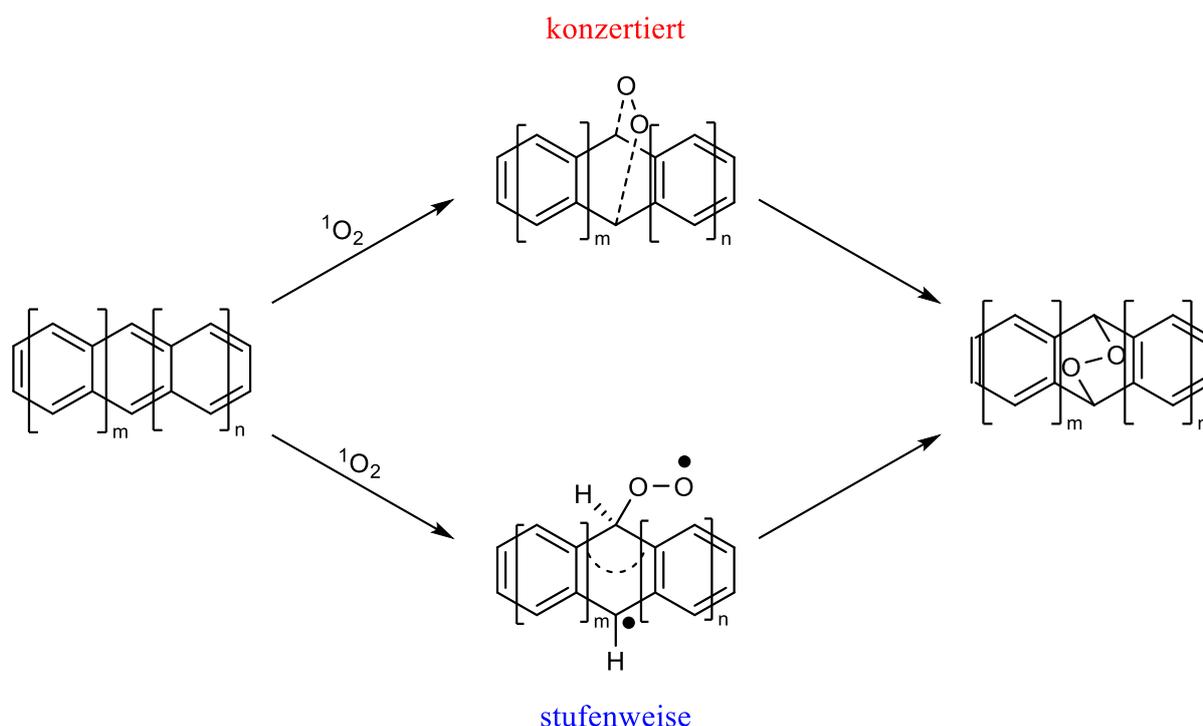


Abb. 1.11: Reaktion von Acenen mit Sauerstoff. Oben: Konzertierter Mechanismus (Benzol und Naphthalin), unten: stufenweiser Mechanismus über eine biradikalische Zwischenstufe (Pentacen, **18**). Nach welchem Mechanismus die Reaktionen von Anthracen (**16**) und Tetracen (**17**) verlaufen, ist nicht bekannt.^[98, 100]

Wie die Oxidation mechanistisch verläuft, ist, trotz mehrerer Studien, noch nicht endgültig geklärt. Prinzipiell gibt es die Möglichkeit eines konzertierten oder eines stufenweisen Mechanismus. Bei ersterem findet die Ausbildung der zwei neuen Bindungen simultan statt. Zweiterer beinhaltet zunächst die Ausbildung einer Einfachbindung zwischen den Singulett-Sauerstoff und dem Acen, gefolgt durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die zweite Bindungsbildung zur Formation des Endoperoxids. Die involvierte Zwischenstufe ist ein Biradikal. Schematisch sind beide Mechanismen in Abb. 1.11 gezeigt. Für Benzol und Naphthalin (**15**) gilt der konzertierte Mechanismus als gesichert, für Pentacen (**18**) wird der

stufenweise Mechanismus angenommen. Für Anthracen (**16**) und Tetracen (**17**) ist die Art des Mechanismus noch nicht endgültig geklärt.^[98, 100]

Weiterhin ist bekannt, dass Acene bei photolytischer als auch bei thermischer Anregung zur Dimerisierung neigen. Zade *et al.* veröffentlichten im Jahr 2011 eine theoretische Betrachtung möglicher Reaktionsmechanismen für die thermisch induzierte Dimerisierung von Acenen.^[101] Berechnet wurde hier unter anderem auch die Dimerisierung von Benzol und Naphthalin, die bei beiden einem konzertierten Mechanismus folgt. Für Benzol verläuft der energieärmste Reaktionsweg über einen Übergangszustand mit einer hohen Aktivierungsenergie von 77.9 kcal/mol. Die Gesamtreaktion mit einem berechneten Energieaufwand von 47.4 kcal/mol ebenfalls stark endotherm. Ein Energiediagramm der Reaktion ist in Abb. 1.12 gezeigt, die berechneten Energien ΔE sind relativ zum Grundzustand des einzelnen Benzol-Moleküls angegeben. Im Einklang mit den theoretischen Ergebnissen ist unter experimentellen Bedingungen bishre keine Dimerisierung von Benzol bekannt.

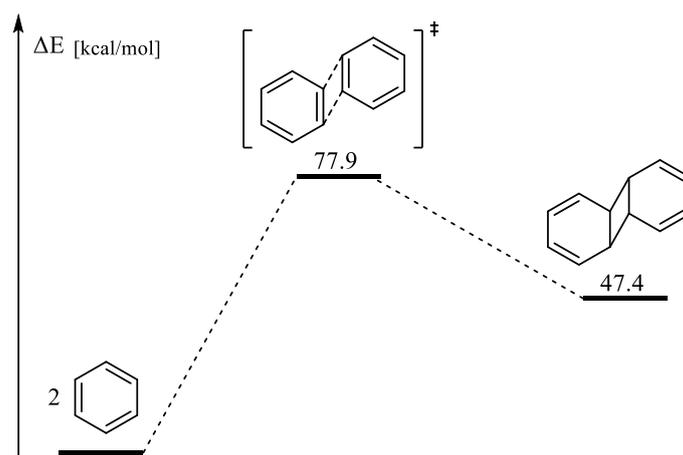


Abb. 1.12: Berechneter energieärmster Reaktionsweg für die Dimerisierung von Benzol nach einem konzertierten [2+2]-Mechanismus.^[101]

Der Mechanismus der Dimerisierung von Anthracen (**16**) ist in Abb. 1.13 gezeigt und verläuft, wie auch die Dimerisierung der höheren Homologen, laut den Berechnungen von Zade *et al.* in mehreren Stufen und biradikalisch.^[101] Der initiale Reaktionsschritt kann sowohl in *syn*- als auch in *anti*-Stellung (TS_{syn} und $\text{TS-1}_{\text{anti}}$) stattfinden, wobei ersteres leicht bevorzugt wird. Die parallel versetzte ($\text{TS-1}_{\text{anti}}$) oder gedrehte (TS_{syn}) Stellung der beiden Einzelmoleküle in den Übergangszuständen zueinander weist auf einen signifikanten biradikalische Charakter hin. Durch Rotation der Moleküle um die erste Bindungsachse kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Bildung des letzten Übergangszustands TS_{form}

erfolgen, woraus sich das Dimer **23** bildet. Dessen Grundzustand liegt um 5.4 kcal/mol tiefer als der Grundzustand der Einzelmoleküle **16**, wodurch die Reaktion insgesamt exotherm verläuft.^[101]

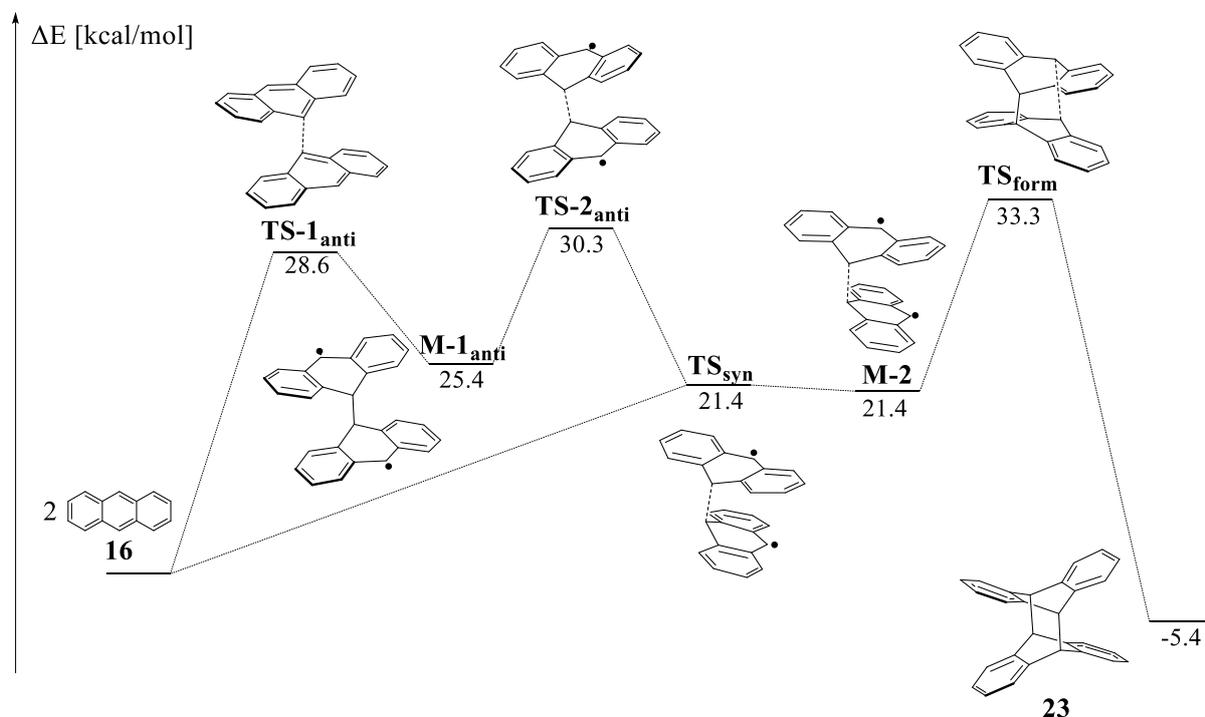


Abb. 1.13: Bildung des Anthracen-Dimers **23** nach einem stufenweise biradikalischen Mechanismus. Die Reaktion verläuft insgesamt exotherm.^[101]

Mit zunehmender linearer Anellierung der Acene sinkt die Aktivierungsenergie und die gesamte Reaktionsenthalpie für die Dimerisierung immer weiter ab. Für Pentacen (**18**) liegen die relativen Energien der einzelnen Zustände zum Beispiel im Vergleich zu den Einzelmolekülen ca. um 30 kcal/mol tiefer als bei Anthracen (**16**). Für alle Homologe erfolgt die Dimerbildung an den reaktivsten mittleren aromatischen Ringen und die neugebildeten C-C-Bindungen weisen mit 1.599 Å für das Anthracendimer **23** und 1.58 Å für das Pentacendimer **26** für Kohlenstoffbindungen eine ungewöhnlich lange Bindungslänge auf. Für Hexacen und höhere Homologe scheint zusätzlich auch die Bildung von Polymeren möglich zu sein.^[101-102] In Abb. 1.14 sind die Dimere von Anthracen **23**, *syn*- und *anti*-Tetracen **24** und **25**, und Pentacen **26** abgebildet.

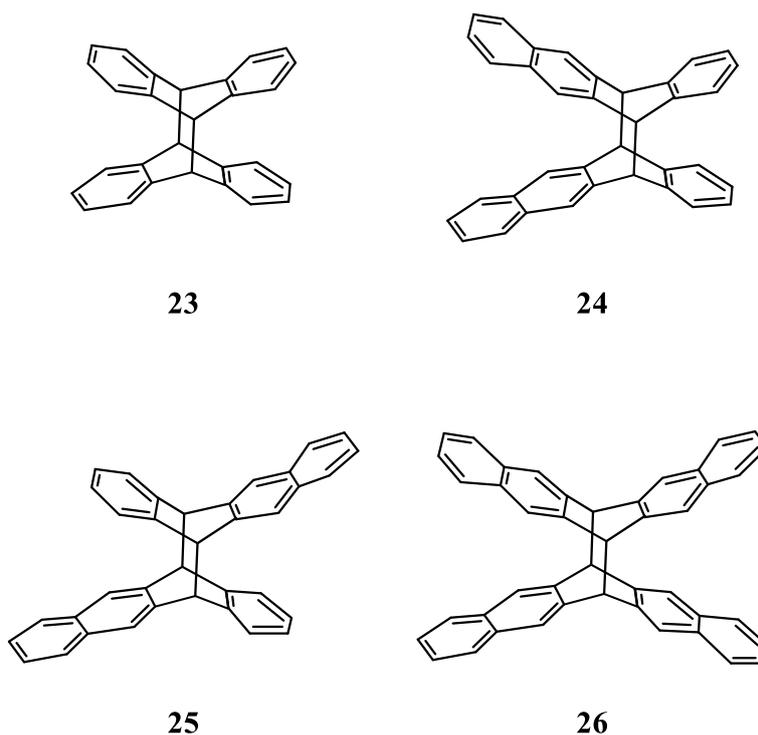


Abb. 1.14: Strukturen des Anthracendimers **23**, des *syn*-Tetracendimers **24**, des *anti*-Tetracendimers **25** und des Pentacendimers **26**.^[101]

1.7 Singulett-Spaltung (*singlet fission*)

Nicht nur ihre Eigenschaften als Halbleiter allein machen die Acene so interessant für die organische Photovoltaikindustrie. Im Jahr 1965 stellten Schneider *et al.* zum ersten Mal einen Mechanismus namens Singulett-Spaltung (*singlet fission*, *SF*) vor, um die gelöschte Fluoreszenz in Anthracenkristallen zu erklären, welche später auch bei Tetracen (**17**) und Pentacen (**18**) beobachtet wurde.^[103-104] In diesem Prozess werden aus einem Singulett-Exziton zwei Triplett-Exzitonen generiert. In jüngerer Zeit wurde der *singlet fission*-Prozess viel diskutiert, da durch ihn eine deutliche Effizienzsteigerung von Solarzellen erreicht und das Shockley-Queisser-Limit überwunden werden kann.^[105]

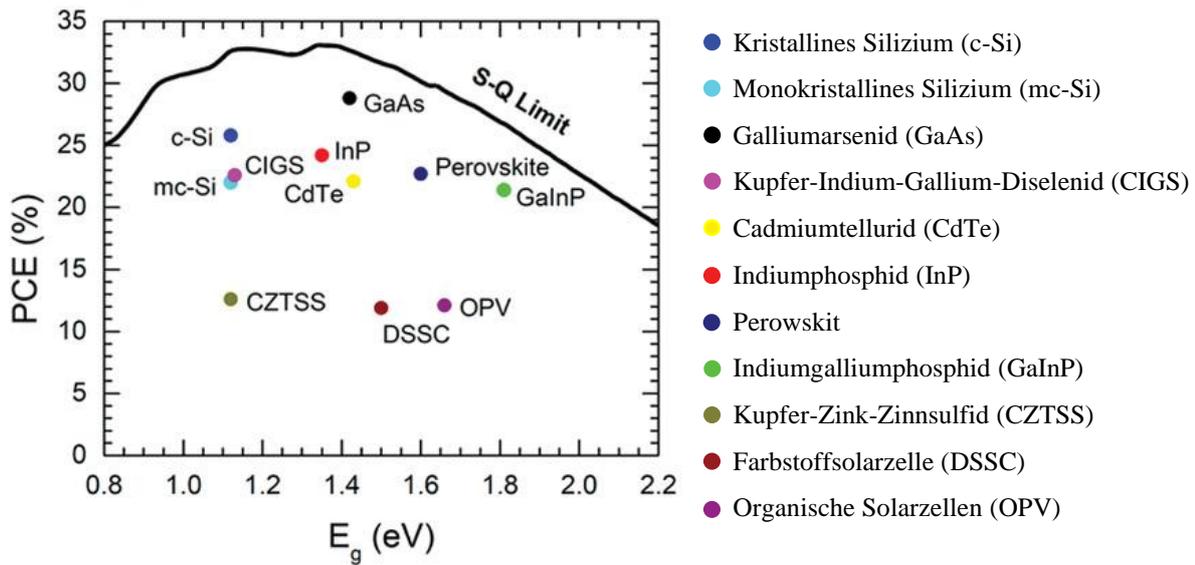


Abb. 1.15: Obergrenze für den maximalen Wirkungsgrad (power conversion efficiency, PCE) einer Solarzelle in Abhängigkeit von der Bandlücke (Shockley-Queisser-Limit, S-Q Limit). Die Datenpunkte geben die bisher erreichten Wirkungsgrade von unterschiedlichen Solarzellen unter Laborbedingungen an. (Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society © 2018, entnommen aus ^[106])

Das Shockley-Queisser-Limit beschreibt eine von William Shockley und Hans J. Queisser im Jahr 1961 aufgestellte Regel für die Obergrenze des Wirkungsgrades von Solarzellen.^[107] Dieser ist demnach entscheidend von der Bandlücke des Halbleiters abhängig: Ein durch die Absorption vom Valenzband ins Leitungsband angeregtes Elektron kann anschließend maximal die Energie der Bandlücke als elektrische Energie abgeben, egal wie energiereich das Photon und wie weit das Elektron über die Untergrenze des Leitungsbandes angeregt wurde. Der Überschuss geht durch Relaxationsprozesse als Wärmeenergie verloren. Bei einer sehr kleinen Bandlücke erreichen sehr viele Elektronen das Leitungsband, jedes einzelne erzeugt aber auch nur eine geringe Menge an elektrischer Energie. Bei einer großen Bandlücke dagegen wird durch das einzelne Elektron im Leitungsband mehr Energie erzeugt, allerdings ist die Anzahl der Elektronen, die das Leitungsband erreichen, kleiner. Berücksichtigt man noch Rekombinationsverluste in der Solarzelle, beträgt der maximale Wirkungsgrad lediglich 33.7 % mit einer idealen Bandlücke von 1.34 eV. Silizium hat eine Bandlücke von 1.1 eV, woraus ein Wirkungsgradmaximum von ca. 32 % resultiert.^[107-108] Diese Beschränkung kann durch die spin-erlaubte Umwandlung von energiereichen Photonen in zwei Elektron-Loch-Paare in *SF*-Prozessen organischer Halbleiter überwunden werden.^[109]

Bei der Singulettspaltung findet zunächst, ausgelöst durch die Absorption eines höherenergetischen Photons, ein Übergang eines Elektrons aus dem HOMO eines Chromophors in dessen LUMO statt. Es bildet sich ein angeregter Singulett-Zustand. Durch Wechselwirkungen mit einem zweiten benachbarten Chromophor im Grundzustand kommt es zum Elektronentransfer und zur Bildung eines gebundenen Triplett-Zustands $^1(T_1T_1)$, der auch Multiexzitonenzustand (*ME-state*) genannt wird. Der genaue Mechanismus des Energieübertrags von einem Chromophor auf den zweiten ist nicht abschließend geklärt und Gegenstand aktueller Forschung.^[110-112] Dieser Zustand kann anschließend in zwei energieärmere Triplett-Exzitonen getrennt werden, wodurch die Ausbeute an Ladungsträgerpaaren pro Photon auf 200 % gesteigert werden kann.^[113] Zusätzlich zu dem Vorteil, aus einem Photon mehrere Ladungsträger zu generieren, sind die gebildeten Triplett-Spezies langlebig genug, um die für die Photovoltaik nötige Ladungstrennung zu erreichen.^[109, 114] Ein Diagramm des hier erklärten *singlet fission*-Prozesses ist in Abb. 1.16 gezeigt. Theoretische Berechnungen zeigen, dass der maximale Wirkungsgrad von Solarzellen mit *SF*-Prozessen auf bis zu 45.9 % gesteigert werden kann, wobei der ideale energetische Abstand von S_0 und S_1 bei ~ 2.0 eV liegt, die Triplett-Energien bei ~ 1 eV.^[115] Weiterhin wurde bei den Berechnungen angenommen, dass alle Photonen mit einer Energie zwischen 1 eV und 2 eV von einer weiteren photoaktiven Schicht absorbiert werden, die allerdings nur ein Ladungsträgerpaar pro Photon generiert.^[115-116]

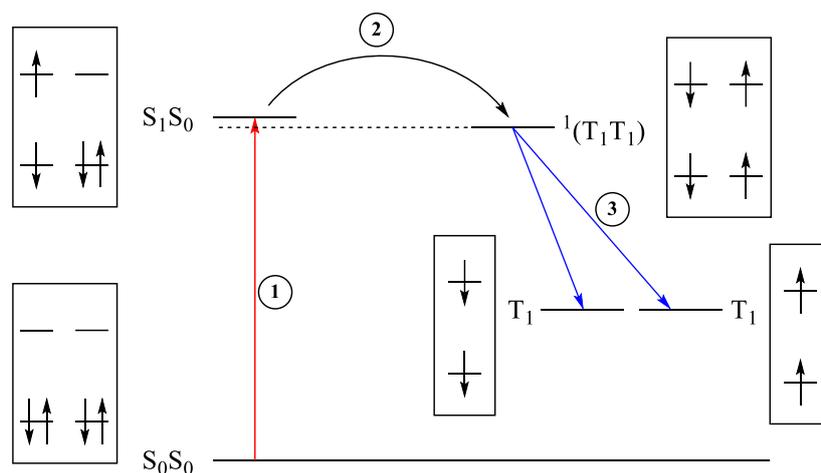


Abb. 1.16: Jablonski-Diagramm des in Acenen stattfindenden *singlet fission*-Prozesses: 1) S_0S_0 ist hier der Singulett-Grundzustand, der durch Photonenabsorption in den angeregten Zustand S_1S_0 überführt wird. 2) Es bildet sich ein gebundener Triplett-Zustand $^1(T_1T_1)$ aus; 3) Dieser spaltet sich in zwei getrennte Triplett-Exzitonen T_1 auf.^[114]

Damit SF stattfinden kann, müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Zunächst ist die Lage der partizipierenden Energieniveaus entscheidend. Im Idealfall weist der angeregte Triplett-Zustand (T_1) maximal die Hälfte der Energie des ersten angeregten Singulett-Zustands (S_1) auf, d.h. es gilt: $2 E(T_1) \leq E(S_1)$. In diesem Fall spricht man von spontaner bzw. exothermer SF . Im Gegensatz dazu spricht man von endothermer SF mit $2 E(T_1) - E(S_1) > 0$, wenn die Energiebarriere durch thermische Energiezufuhr überwunden werden kann. Bei endothermer Singulettspaltung ist weiterhin die sogenannte Triplett-Triplett-Annihilierung möglich, da durch Rekombination die Triplet-Exzitonen wieder in den Singulett-Grundzustand und in einen höher angeregten Triplett-Zustand (T_2) überführt werden können. Um das zu verhindern, muss idealerweise der erste angeregte Triplett-Zustand (T_1) mindestens die Hälfte der Energie des zweiten angeregten Triplett-Zustand (T_2) aufweisen, das heißt $2 E(T_1) - E(T_2) < 0$.^[114]

Betrachtet man die Lage der Energieniveaus in Tetracen (**17**) und Pentacen (**18**), so erfüllen beide Chromophore die Bedingungen. Bei Tetracen (**17**) ist der *singlet fission*-Prozess leicht endotherm ($E({}^1(T_1T_1)) > E(S_1)$), mit $E({}^1(T_1T_1)) = 2.5 \text{ eV}$ und $E(S_1) = 2.32 \text{ eV}$, d. h. es ist zusätzlich thermische Anregung für den Übergang in den ME -Zustand nötig. Somit ist auch die Bildung des gekoppelten Triplett-Zustands reversibel und eine Rückkehr in den angeregten Singulett-Zustand über eine Triplett-Triplett-Annihilierung möglich (Abb. 1.17a). Tritt dieser Fall auf, so ist dies über eine verzögerte Fluoreszenz messbar. Im Fall von Pentacen (**18**) liegt der angeregte Singulett-Zustand S_1 energetisch über dem gekoppelten ${}^1(T_1T_1)$ -Zustand ($E({}^1(T_1T_1)) = 1.72 \text{ eV}$ und $E(S_1) = 1.83 \text{ eV}$), wodurch SF exotherm und spontan ablaufen kann (Abb. 1.17b).^[114, 117]

Zusätzlich zur energetischen Lage der Singulett- und Triplett-Zustände ist eine Kopplung von zwei Chromophoren mit einer optimalen interelektronischen Wechselwirkung und Orientierung für effizientes SF notwendig. Bei einer zu schwachen Kopplung treten alternative Desaktivierungsprozesse wie Fluoreszenz und *Intersystem Crossing* (ISC) in den Vordergrund. Gleichzeitig ist aber auch eine zu starke Kopplung von Nachteil, da damit die Aufspaltung des gebundenen Triplett-Zustandes ${}^1(T_1T_1)$ in freie Triplett-Zustände gehindert wird, womit diese nicht für die Ladungsträgererzeugung zur Verfügung stehen.^[114] Die Stärke der Kopplung wird maßgeblich von der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter bestimmt.^[114]

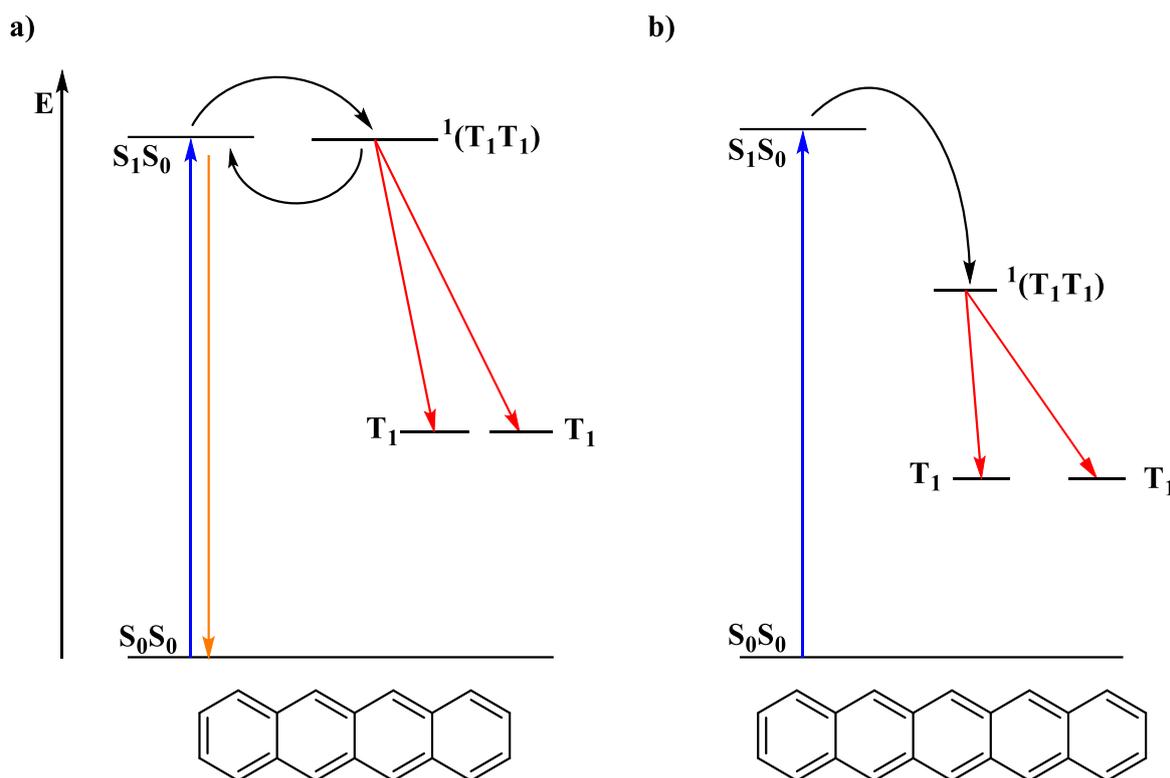


Abb. 1.17: Lage der Energieniveaus relativ zueinander und Ablauf des singlet fission-Prozesses bei a) Tetracen und b) Pentacen.^[117]

1.8 Substituenteneffekte – „tuning the electronic properties of acenes“

Durch Substitution des Kohlenstoffgrundgerüsts mit Halogenen, elektronenziehenden und elektronenschiebenden Seitengruppen, Aromaten und Heteroaromaten lassen sich die Eigenschaften von Tetracen hinsichtlich verschiedener, für die Anwendung in organischen Solarzellen relevanter Eigenschaften optimieren. Die Ladungsträgermobilität kann beispielsweise durch die Anordnung der Moleküle im Festkörper angepasst werden.^[118-120] Die Stabilität gegenüber Oxidation und Dimerbildung hängt von der Lage der Energieniveaus ab. Durch die Absenkung der HOMO- und LUMO-Energien ist eine Stabilisierung der Acene gegenüber Reaktionen mit Luft und unter Lichteinfluss zu beobachten und kann durch Einführung von elektronenziehenden Substituenten erreicht werden.^[121-122] Im Gegensatz dazu tragen elektronenschiebende Alkylgruppen zur Anhebung der Energieniveaus und damit einer Destabilisierung bei, ermöglichen aber eine einfache lösungsmittelbasierte Verarbeitung des Materials, da die Löslichkeit der Moleküle erhöht wird.^[122-123]

Im Folgenden werden gängige Strategien zur Modulation der Eigenschaften der Tetracene, die Synthese und Auswirkungen auf die elektronische Struktur und die Anordnung im Festkörper diskutiert.

1.8.1 Tetracene mit Aryl-Substituenten

1.8.1.1 Rubren

Rubren (**19**) ist das bekannteste und vermutlich am besten untersuchte Molekül mit Tetracengrundgerüst und stellt mit $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ den derzeitige Goldstandard für die Leitfähigkeit in organischen niedermolekularen Halbleitern dar.^[124]

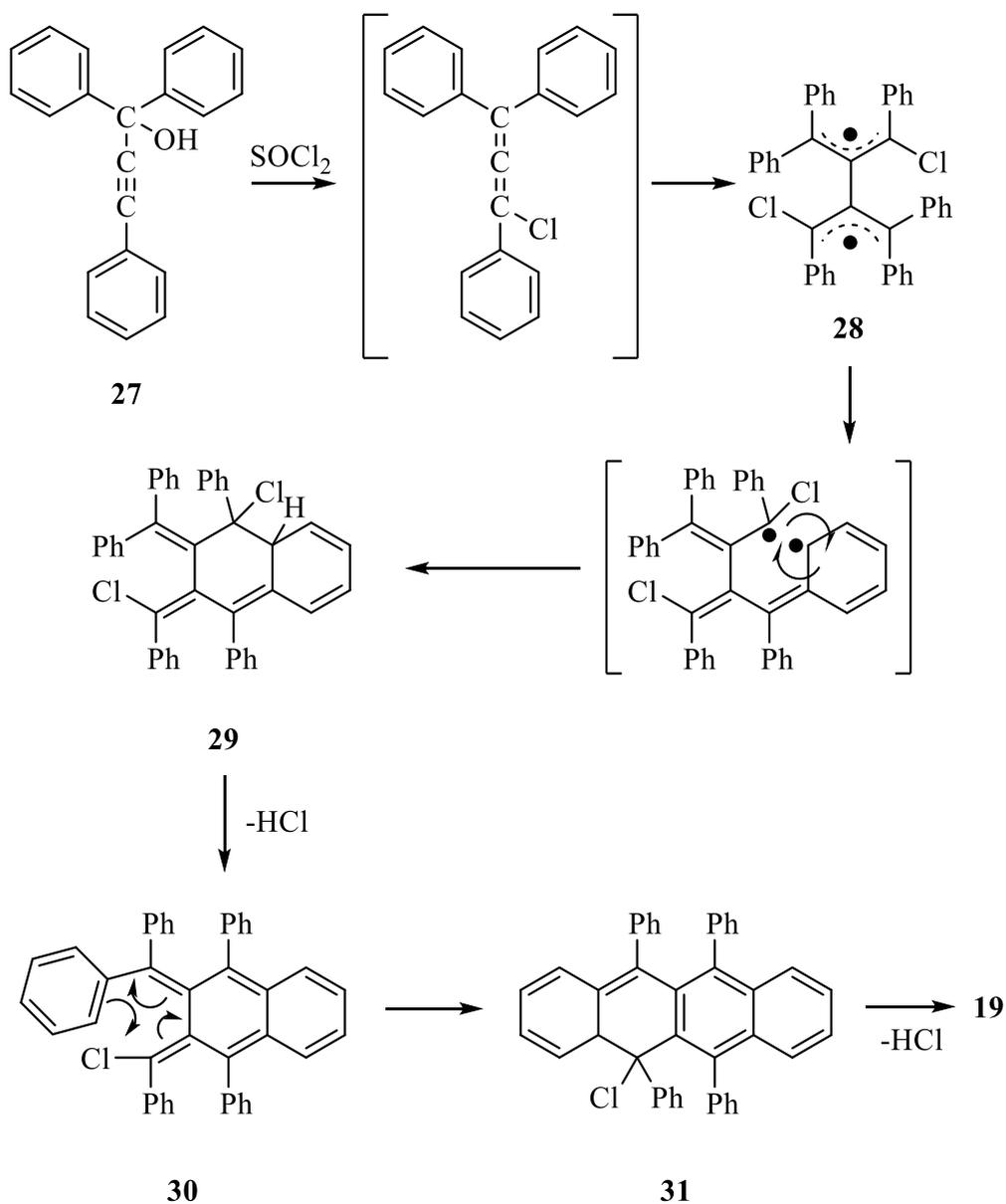
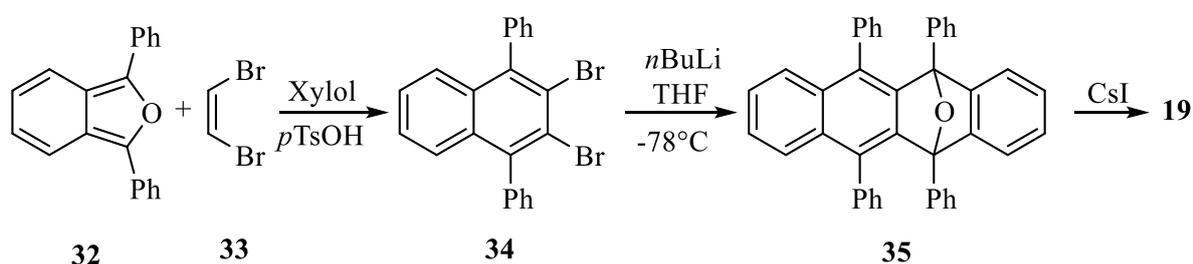


Abb. 1.18: Klassische Synthese von Rubren (**19**) nach Dufrasse.^[125]

Erste Arbeiten zur Synthese des Chromophors stammen von Charles Dufraisse aus den 1930er Jahren, wobei hier zunächst 1,1,3-Triphenylpropargylalkohol (**27**) mit Thionylchlorid umgesetzt wird.^[125-127] In einer Intermediatstufe bildet sich durch Umlagerung das Chlortriphenylallen, welches anschließend dimerisiert. Zunächst wurde angenommen, dass es sich bei diesem Schritt um eine Cycloaddition handelt, neuere Betrachtungen zur Reaktivität von Allenen zeigen allerdings, dass ein Radikalmechanismus wahrscheinlicher ist.^[128] Durch die zweimalige Abspaltung von HCl wird letztendlich Rubren (**19**) erhalten. In Abb. 1.18 ist der Mechanismus schematisch dargestellt.

a)



b)

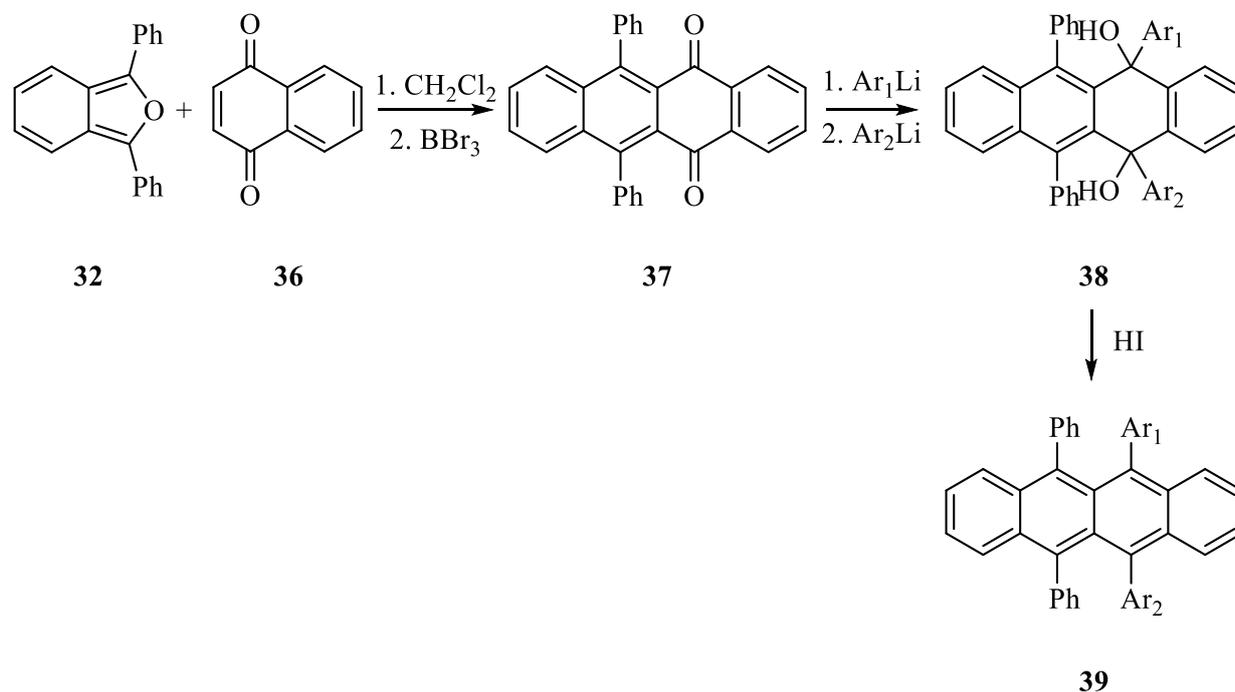


Abb. 1.19: Syntheseroute für Rubren (**19**) und Rubren-Derivate nach Chamberlin *et al.*^[129]

Obwohl die kommerzielle Herstellung noch immer über diese Route verläuft, sind durch das große Interesse an Rubren und seinen Derivaten mittlerweile mehrere Synthesewege bekannt. Nach einer Publikation von Chamberlin *et al.* wird 1,3-Diphenylisobenzofuran (**32**) in einer

[4+2]-Cycloaddition mit 1,2-Dibromethylen (**33**) zu Dibromnaphthalin **34** umgesetzt. Dieses dient in der nächsten Cycloaddition mit einem zweiten Diarylisobenzofuran als Arin-Zwischenstufe. In der darauffolgenden Reduktion des Epoxids **35** mit Cäsiumiodid kann der Chromophor mit einer Literaturlausbeute von 56 % über alle Stufen isoliert werden (Abb. 1.19a).^[129] In der gleichen Publikation wird noch eine zweite Möglichkeit zur Synthese des Chromophors vorgestellt. Demnach wird Rubren (**19**) und einige seiner Derivate durch die Umsetzung von 1,3-Diarylisobenzofuranen **32** mit Naphthochinon (**36**) in einer Cycloaddition mit anschließender nukleophiler Addition von Aryllithiumverbindungen in Ausbeuten von 33-61% über alle Stufen erhalten. Diese Syntheseroute erlaubt zum ersten Mal die Einführung unterschiedlicher Arylsubstituenten an einem Tetracenmolekül (Abb. 1.19b).^[129]

Es hat sich gezeigt, dass Rubrene mit einem planaren Tetracengrundgerüst, die in einem orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren oder ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen besitzen, allgemein die höchste Lochmobilität aufweisen.^[130] Trotz der großen Zahl an synthetisierten Rubren-Derivaten und der Untersuchung ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind die Bedingungen, die zu einer orthorhombischen Anordnung führen, noch nicht geklärt.

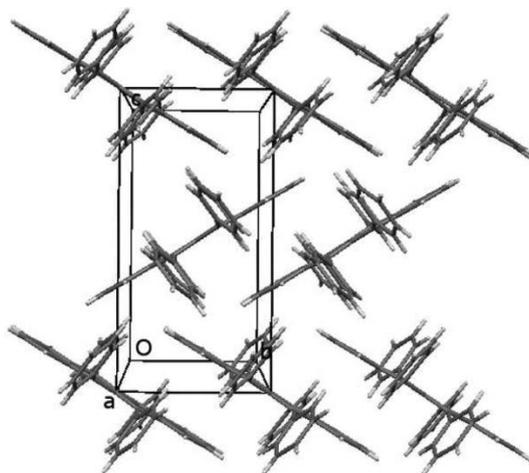


Abb. 1.20: Orthorhombische Kristallstruktur von Rubren mit seitlichem Blick auf das Tetracen-Grundgerüst. Das Motiv der Fischgrätstruktur verläuft entlang der langen Seite des Moleküls. (Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society © 2012, entnommen aus ^[131]).

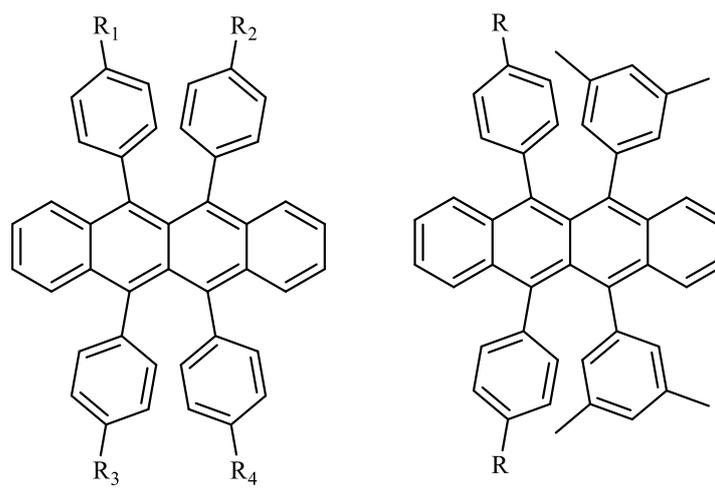
Rubren (**19**) selbst zeigt Polymorphismus und kann sowohl in einem monoklinen, triklinen oder orthorhombischen Kristallsystem vorliegen, wobei es in allen Fällen ein planares Grundgerüst besitzt.^[131] Das orthorhombische Rubren (**19**) zeigt die für Acene typische Fischgrätstruktur,

wobei, im Gegensatz zu Tetracen (**17**), das Muster entlang der langen Achse des Chromophors verläuft. Dadurch wird effektives, eindimensionales π -stacking ermöglicht, welches mit der ausgezeichneten Ladungsträgermobilität in Verbindung gebracht wird.^[131]

In einer Vielzahl von Publikationen wurde untersucht, ob und wie *singlet fission* in Rubren-Kristallen, in Lösung, dünnen und amorphen Schichten stattfindet.^[132-136] In Einkristallen findet *SF* endergonisch aus dem ersten angeregten Zustand mit $E^1(T_1T_1) = 2.28$ eV und $E(S_1) = 2.23$ eV statt. Im Vergleich mit Tetracen (**17**) sind der S_1 -Zustand und der T_1 -Zustand energetisch leicht abgesenkt (~ 0.1 eV). Bei Anregung in höhere angeregte Zustände S_N ist direktes *SF* ohne thermische Anregung möglich.^[132]

Obwohl es so scheint, als ob Rubren (**19**) der ideale Halbleiterkandidat für die organische Elektronik sei, behindern vor allem die geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln und die chemische Instabilität des Chromophors seine technische Anwendung. Im Vergleich mit Tetracen (**17**) wird Rubren (**19**) in Lösung in etwa dreimal so schnell oxidiert, wobei die Oxidation thermisch reversibel ist.^[118, 137]

Douglas *et al.* synthetisierten eine Serie an Rubren-Derivaten mit elektronenschiebenden (-Me) und/oder elektronenziehenden (-CF₃) Gruppen an den Phenylsubstituenten des Rubrens. Bei der Betrachtung der Strukturen der Moleküle wurde deutlich, dass alle Substanzen mit elektronenschiebenden Substituenten eine Verdrillung im Tetracengerüst aufweisen, während bei den Strukturen mit elektronenziehenden Substituenten das Grundgerüst planar ist. Die Autoren erklären ihre Beobachtung damit, dass durch elektronenschiebende Gruppen die höhere Elektronendichte der π -Elektronen in einer größeren Abstoßung resultiert. Umgekehrt sind bei den Trifluormethylgruppen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu finden, die zur Stabilisation des Moleküls im Festkörper führen. Diese Stabilisation spiegelt sich auch in den elektronischen Strukturen der Rubren-Derivate wider: Im Vergleich zu Rubren liegen die HOMO-Energien der Moleküle **42**, **43** und **45** um 0.20 – 0.29 eV niedriger, die Energien der LUMOs um 0.16 – 0.25 eV. Dagegen führte eine Substitution mit Methylgruppen zur Destabilisierung um 0.12 – 0.16 eV (HOMO) und 0.07 – 0.14 eV (LUMO).^[138]



- 40** : $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{CH}_3$
41 : $R_1, R_3 = \text{CH}_3; R_2, R_4 = \text{H}$
42 : $R_1, R_3 = \text{CH}_3; R_2, R_4 = \text{CF}_3$
43 : $R_1, R_3 = \text{CF}_3; R_2, R_4 = \text{H}$

- 44** : $R = \text{CH}_3$
45 : $R = \text{CF}_3$

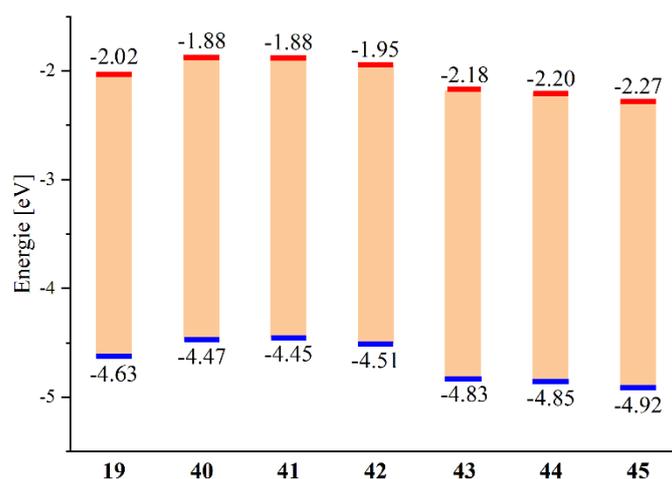


Abb. 1.21: oben: Strukturen der von Douglas *et al.* synthetisierten Rubren-Derivate mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten. Unten: Energiediagramm der energetischen Lage von HOMO (blau)/LUMO (rot) der Verbindungen **19**, **40**, **41**, **42**, **43**, **44** und **45**.^[138]

1.8.1.2 Rubrenderivate mit Heteroarylresten

Bisher war es nur durch geeignete substituierte Vorstufen möglich, das Rubren-Gerüst aufzubauen. Yagodkin *et al.* lieferten mit 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) ein Molekül, aus dem im letzten Schritt durch vierfache Kreuzkupplungen eine Vielzahl von Rubrenderivaten synthetisiert werden kann.^[139] Zur Herstellung von **47** muss zunächst 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (**46**) aus den entsprechenden Edukten in einer Friedel-Crafts-Acylierung synthetisiert

werden. Dieses wird durch mehrfache Chlorierung anschließend in zwei Schritten zum Tetrachlortetracen (**47**) umgesetzt. Die Anbindung der Arylsubstituenten kann entweder, wie von Mamada *et al.* gezeigt, durch eine Stille-Kupplung, oder wie in der Publikation von Xie *et al.*, durch eine Suzuki-Kupplung durchgeführt werden.^[140-141] In beiden Veröffentlichungen wurden keine Phenylsubstituenten an das Tetracengerüst gebunden, sondern Furanyl-, Thienyl- und Pyridinylsubstituenten.

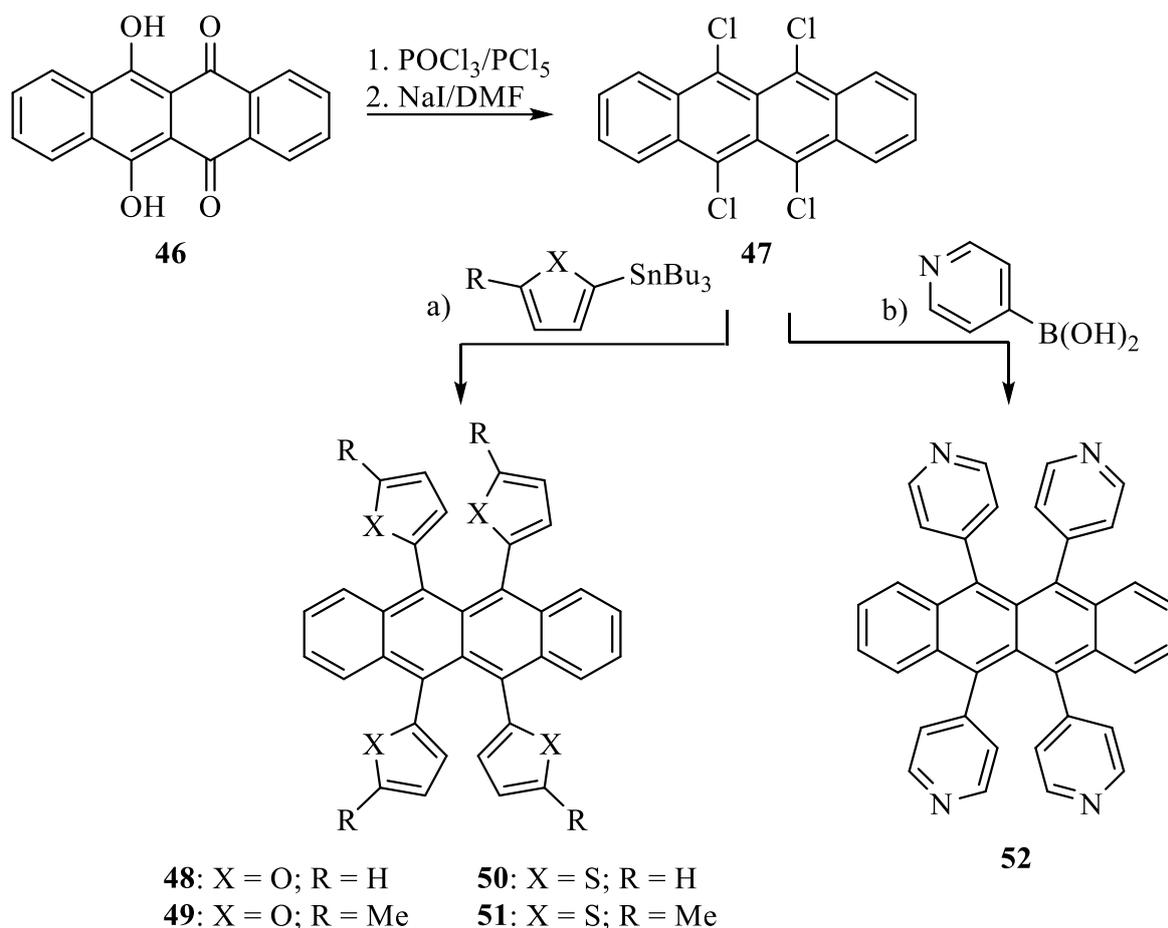


Abb. 1.22: Synthese von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) nach Yagodkin *et al.*^[139] und weiterführende Reaktionen zu den entsprechenden Rubren-Derivaten durch Stille-Kupplung^[140]: a) $[Pd_2(dba)_3]$, $P(tBu)_3$, CsF, 1,4-Dioxan; Suzuki-Kupplung^[141]: b) $Pd(dba)_3$, XPhos, K_3PO_4 , 1,4-Dioxan.

Die Kristallstrukturen der in Abb. 1.22 gezeigten Derivate **48**, **49**, **50**, **51** und **52** zeigen größtenteils ein verdrilltes Tetracengerüst, wodurch die π - π -Wechselwirkungen deutlich abgeschwächt sind und der Ladungstransport gehindert ist. Durch den Austausch der Phenylringe von Rubren durch Thiophenyl-, Furanyl- und Pyridinylsubstituenten wurden sowohl die HOMOs als auch die LUMOs energetisch abgesenkt. Im Fall von **49** und **51**, die

zusätzlich eine Methylgruppe an den Furan- bzw. Thiophen-Resten besitzen, wurde durch den elektronenschiebenden Effekt der Alkylgruppe die Lage der HOMOs und LUMOs im direkten Vergleich zu Rubren geringfügig angehoben. Betrachtet man die Neigung zur Photooxidation der Rubren-Derivate, so zeigt sich ein enormer Anstieg der Stabilität bei allen untersuchten Molekülen. Zeitabhängige UV/Vis- bzw. Emissionsmessungen zeigen einen deutlich langsameren Zerfall der Chromophore unter Lichteinwirkung als für **19** unter gleichen Bedingungen. Beispielsweise sinkt die Intensität der Signale bei **52** innerhalb von 24 Stunden nur um 10 % (Rubren (**19**): 53 %).^[140-141]

1.8.1.3 Perfluorarylierte Rubrene

In den letzten fünf Jahren wurde eine ganze Reihe von Rubrenen mit Perfluorarylsubstituenten synthetisiert. Die hohe Elektronegativität des Fluoratoms führt meist zu einer sehr starken Absenkung (bis 1 eV) der HOMO- und LUMO-Energien der sonst elektronenreichen Acene. Zusätzlich wird das Molekül durch im Festkörper auftretende intermolekulare Wechselwirkungen zwischen C-H...F, C-F...F, C-F... π oder C-H... π stabilisiert. Dies erfolgt ohne eine Zunahme ungünstiger sterischer Wechselwirkungen, da Fluor einen mit Wasserstoff vergleichbaren Atomradius aufweist.^[118, 142]

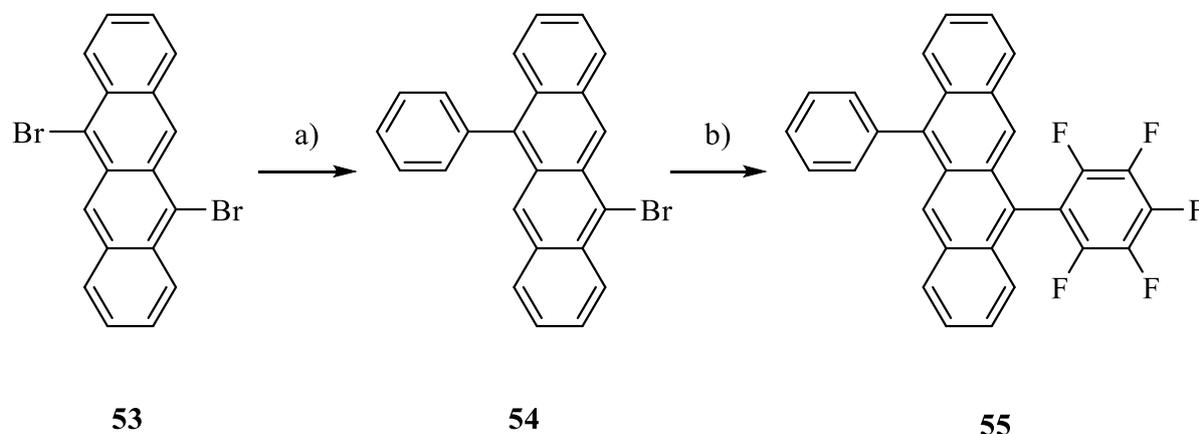


Abb. 1.23: Synthese des Aryl-Pentafluorarylsubstituierten Tetracenderivats nach Okamoto *et al.*: a) Phenylboronsäure, Pd₂(dba)₃, DPE-Phos, K₂CO₃ (2M), Toluol, EtOH, 95 °C, 4.5 h, 57 %; b) Pentafluorbenzol, Pd(OAc)₂, S-Phos, K₂CO₃, ⁱPrOAc, 80 °C, 43 h, 78 %.^[118]

Okamoto *et al.* synthetisierten ein Aryl-Pentafluorarylsubstituiertes Tetracen (**55**), ausgehend von 5,11-Dibromtetracen (**53**) durch zweifache Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[118] Die erste Kreuzkupplung mit Phenylboronsäure und Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether (DPE-Phos) lieferte das einfach substituierte Produkt **54** in einer Ausbeute von 57 %. Auch das doppelt-

substituierte 5,11-Diphenyltetracen wurde mit einer Ausbeute von 18 % als Nebenprodukt isoliert. Im letzten Schritt wurde mittels Perfluorarylierung nach 43 Stunden Reaktionszeit das Zielmolekül **55** in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Eine schematische Darstellung der Reaktion mit allen Reaktionsbedingungen ist in Abb. 1.23 gezeigt. Die Kristallstruktur des Chromophors zeigt eine Anordnung in Schichten, wobei die planaren Tetraceneinheiten so zueinander stehen, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen C-H \cdots F, C-F \cdots F, C-F \cdots π und C-H \cdots π stattfinden können. Das Molekül **55** lässt sich im Gegensatz zu Rubren (**19**) gut in chlorierten Lösungsmitteln, sowie THF und Toluol lösen und zeigt aufgrund der hohen Elektronegativität des C₆F₅-Substituenten eine doppelt bzw. sechsmal höhere Stabilität gegenüber Photooxidation als Tetracen bzw. Rubren.^[118]

Die Arbeitsgruppe um C. Douglas berichtete ebenfalls über mehrere perfluoralkylierte Tetracene. Ogden *et al.* veröffentlichte 2017 eine Syntheseroute zur Herstellung des F₁₀-Rubrens **58**, sowie des F₂₀-Rubrens **61**.^[142] F₁₀-Rubren (**58**) konnte, ausgehend von **56**, in drei Stufen synthetisiert werden. Zunächst wurden die Phenylsubstituenten über eine Suzuki-Kupplung in das Tetracengerüst eingeführt und das daraus resultierende Chinon **57** anschließend mit Pentafluorphenyllithium umgesetzt. Das intermediäre Diol wurde ohne weitere Aufreinigung mit SnCl₂ reduziert und **58** in einer Ausbeute von 59 % über zwei Stufen isoliert. Für das F₂₀-Rubren **61** musste ein abgewandelter Syntheseweg eingeschlagen werden, da die versuchte Suzuki-Kupplung keine brauchbaren Ergebnisse lieferte. Ausgehend von 6,11-Dimethoxytetracen-5,2-dion (**59**) wurde durch zweimalige Umsetzung mit Pentafluorphenyllithium in Diethylether bei unterschiedlichen Temperaturen und anschließender Reduktion des entstandenen Diols, das F₂₀-Rubren **61** mit einer Gesamtausbeute von 41 % über vier Stufen isoliert.^[142]

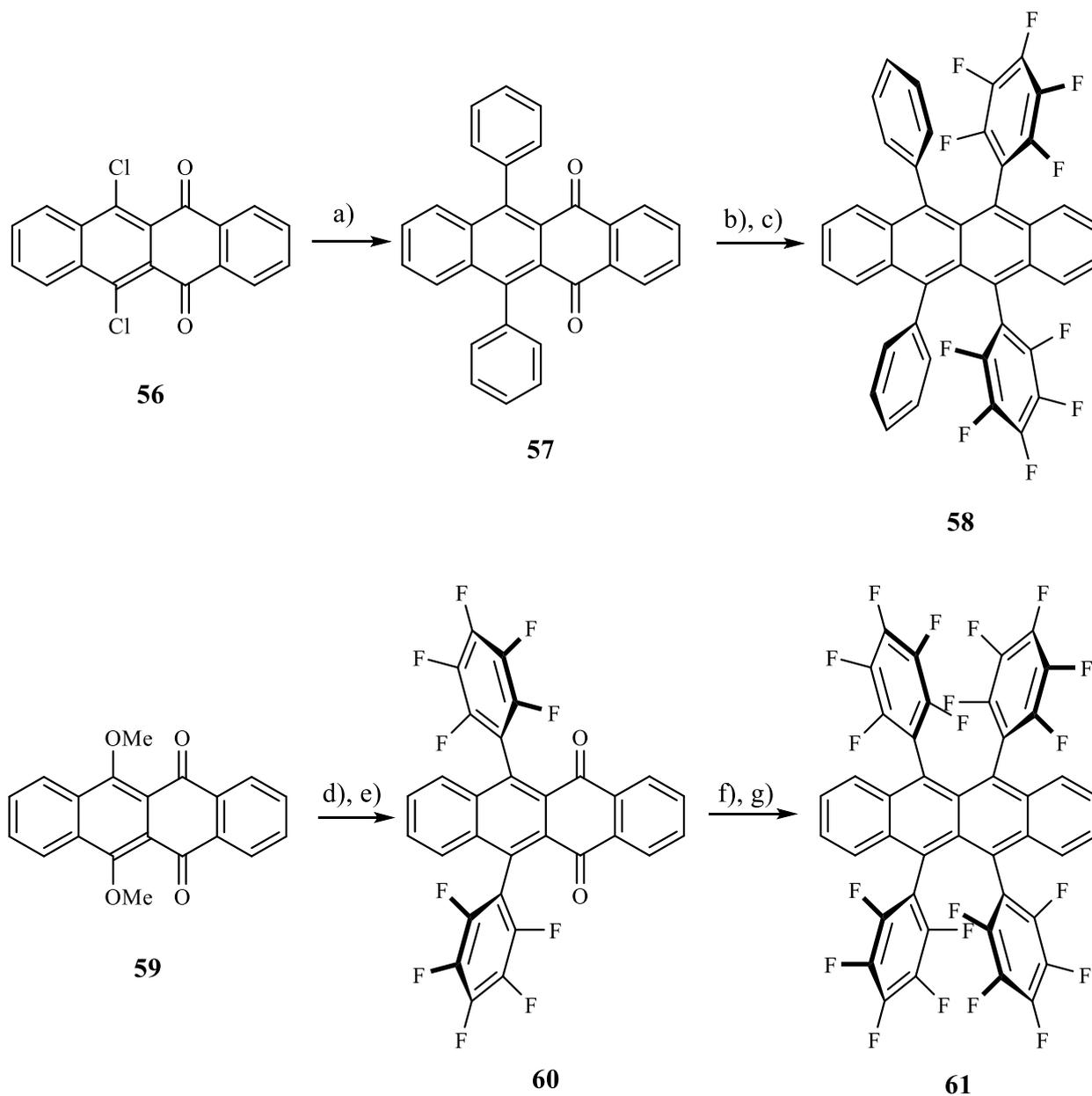


Abb. 1.24: Synthese für F₁₀-Rubren (**58**, oben) und F₂₀-Rubren (**61**, unten): a) PdCl₂(dppf), PhB(OH)₂, CsCO₃, Benzol, H₂O, Dioxan, 78 %; b) Li-C₆F₅; c) SnCl₂, HCl, 60 % über zwei Stufen; d) Li-C₆F₅, Et₂O, -20 °C, 1 h; e) HCl, THF, 69 % über zwei Stufen; f) LiC₆F₅, Et₂O, -45 °C, 4 d; g) SnCl₂, TFA, 59 % über zwei Stufen.^[142]

Das F₁₀-Rubren (**58**) kristallisiert in einer bisher für Rubrene nicht beobachteten Struktur, einer 2D-brickwall-Struktur. Trotz der Verdrehung des Tetracenkerns um 30.8°, welche normalerweise zur Abschwächung der π-π-Wechselwirkungen führt, sind diese hier immer noch dominant. Weiterhin gibt es signifikante C-H⋯F-Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen an den äußeren Tetracenringen und den Fluoratomen der Perfluorarylsubstituenten.

Die Molekülstruktur des F₂₀-Rubrens **61** im Festkörper zeigt für das Tetracengerüst eine planare Anordnung. Die Verbindung kristallisiert in einer leicht verzerrten Fischgrätstruktur (*slipped herringbone*), wobei ein Molekül mit zwei anderen Chromophoren über π - π -Bindungen wechselwirken kann.^[142]

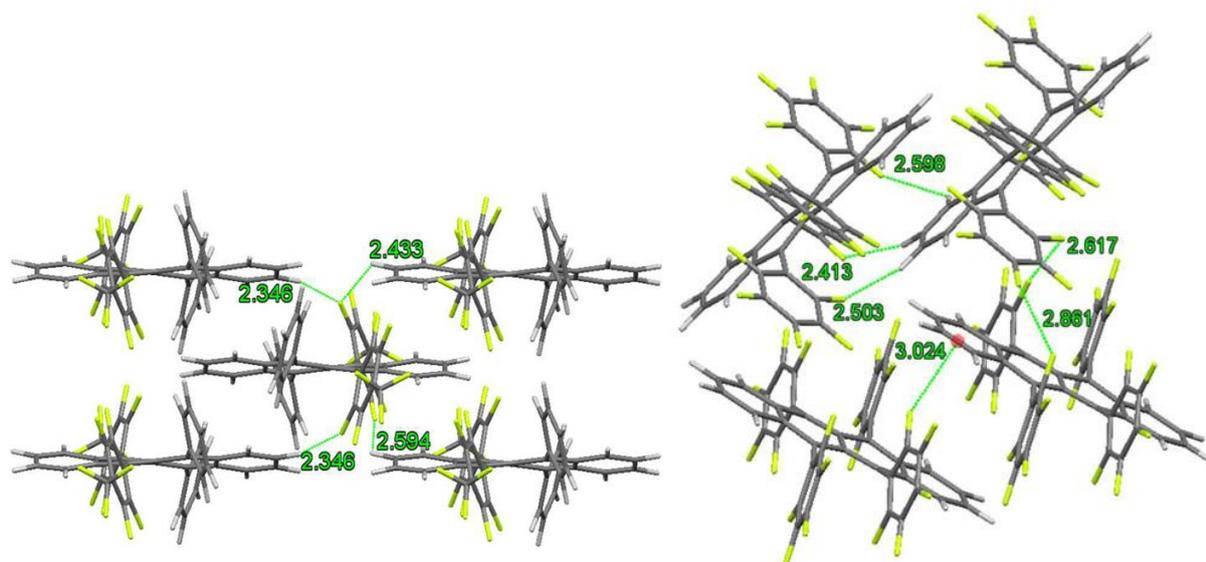


Abb. 1.25: Kristallstrukturen von F₁₀-Rubren (**58**) (2D-brickwall) und F₂₀-Rubren (**61**) (*slipped herringbone*) mit grün eingezeichneten C-H...F-Wechselwirkungen (Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society © 2016, entnommen aus ^[142]).

1.8.2 Tetracene mit elektronenziehenden Substituenten

Auch die direkte Halogenierung von Acenen hat Auswirkungen auf die Eigenschaften der Chromophore, da die hohe Elektronegativität der Halogene einen Anstieg in der Elektronenaffinität des Aromaten bewirkt und somit eine leichtere Elektroneninjektion im Halbleiter zur Folge hat.

Eine recht erfolgreiche Strategie zur Umwandlung von *p*-Halbleitern in *n*-Halbleiter ist die Funktionalisierung der Aromaten durch Fluor-Atome.^[143-146] Eine Perfluorierung führt allgemein zur starken Absenkung der HOMO- und LUMO-Energien, wobei die Absenkung bei Letzterem allgemein stärker ausfällt und somit eine schmalere Bandlücke resultiert.^[147] Durch die vergleichbaren sterischen Ansprüche des Fluors relativ zu Wasserstoffatomen sind keine weitreichenden Änderungen in der Molekülstruktur zu erwarten, die Änderung in der Ladungsdichteverteilung ist allerdings dramatisch: Durch die umgekehrte Polarisierung der C-F-Bindung im Vergleich zur C-H-Bindung ist die Ladungsdichteverteilung in Fluor-substituierten Tetracenen wie **68** invers zum unsubstituierten Stammsystem **17**.^[148] Im Jahr

2006 gelang Sakamoto *et al.* die Synthese von Perfluortetracen (**68**). Diese startet mit einer Cycloaddition der intermediär-gebildeten Arinzwischenstufe aus **62** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und 2-Methoxyfuran (**63**). Durch anschließende Methylierung entsteht **64**, welches darauffolgend in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit dem perfluorierten Phthalsäureanhydrid zum Dihydroxytetracendion **66** umgesetzt wird. Im nächsten Schritt wird **66** mit SF₆ und HF vollständig fluoriert und anschließend, durch Rearomatisierung durch Zink bei hohen Temperaturen, das Perfluortetracen **68** erhalten (Abb. 1.26). **68** ist planar und kristallisiert im Festkörper in einer *herringbone*-Struktur mit einem fast rechteckigen Winkel von 91.1° zwischen den Molekülen ^[149]

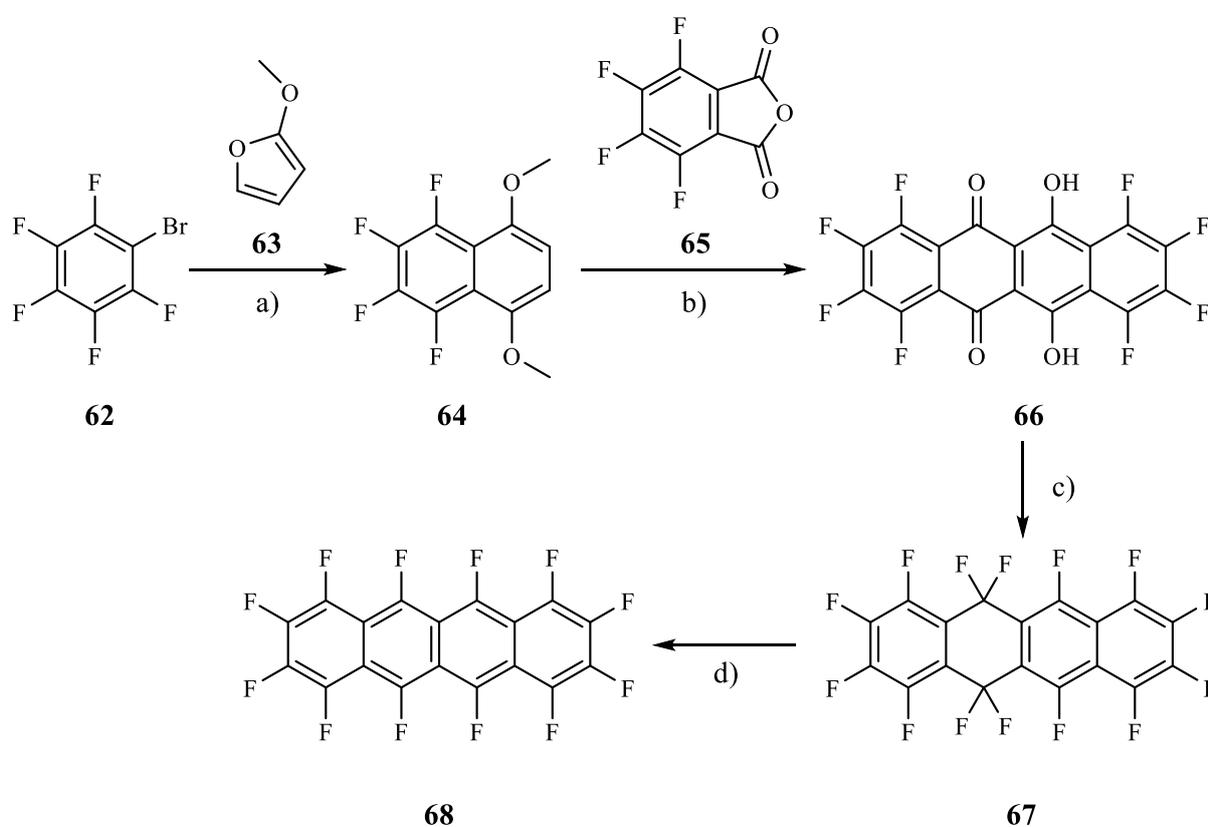


Abb. 1.26: Synthese des Perfluortetracens (**68**) nach Sakamoto *et al.*: a) 1. ⁿBuLi, Et₂O, -78 °C; 2. K₂CO₃, Me₂SO₄, reflux, 20 %; b) AlCl₃, PhCl, 200 °C, 79 %; c) SF₆, HF, 150 °C, 38 %; d) Zn, 260 °C, 54 %.^[149]

Eine einseitige Fluorierung des Tetracenkerns entlang der langen Seite führt zu einer Vermischung der elektronischen Zustände des ursprünglichen Acens und des perfluorierten Analogons und erzeugt ein permanentes Dipolmoment innerhalb des Moleküls. Hofmann *et al.* zeigten eine interessante Syntheseroute für einseitig fluorierte Tetracene, die sich aufgrund der ungleichen Ladungsdichte in Festkörper in einem „*criss-cross*“-Packingsmotiv mit paralleler

Anordnung der Dipole zueinander lagern.^[148] Die Synthese des 1,2,9,10,11-Pentafluortetracens (**74**) benötigt insgesamt zehn Stufen und ist in Abb. 1.27 schematisch gezeigt. Durch die unsymmetrische Substitution waren gängige Synthesemöglichkeiten zum Aufbau des Tetracengerüsts über Cycloadditions- oder Friedel-Crafts-Acylierungen nicht möglich. Die Schlüsselschritte in der Synthese sind zum einen die Verknüpfung der beiden Vorstufen **70** und **71** durch eine Suzuki-Miyaura-Reaktion, zum anderen der Ringschluss in Schritt i) durch eine intramolekulare Barbier-Reaktion mit stöchiometrischen Mengen von Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel als Katalysator.^[148]

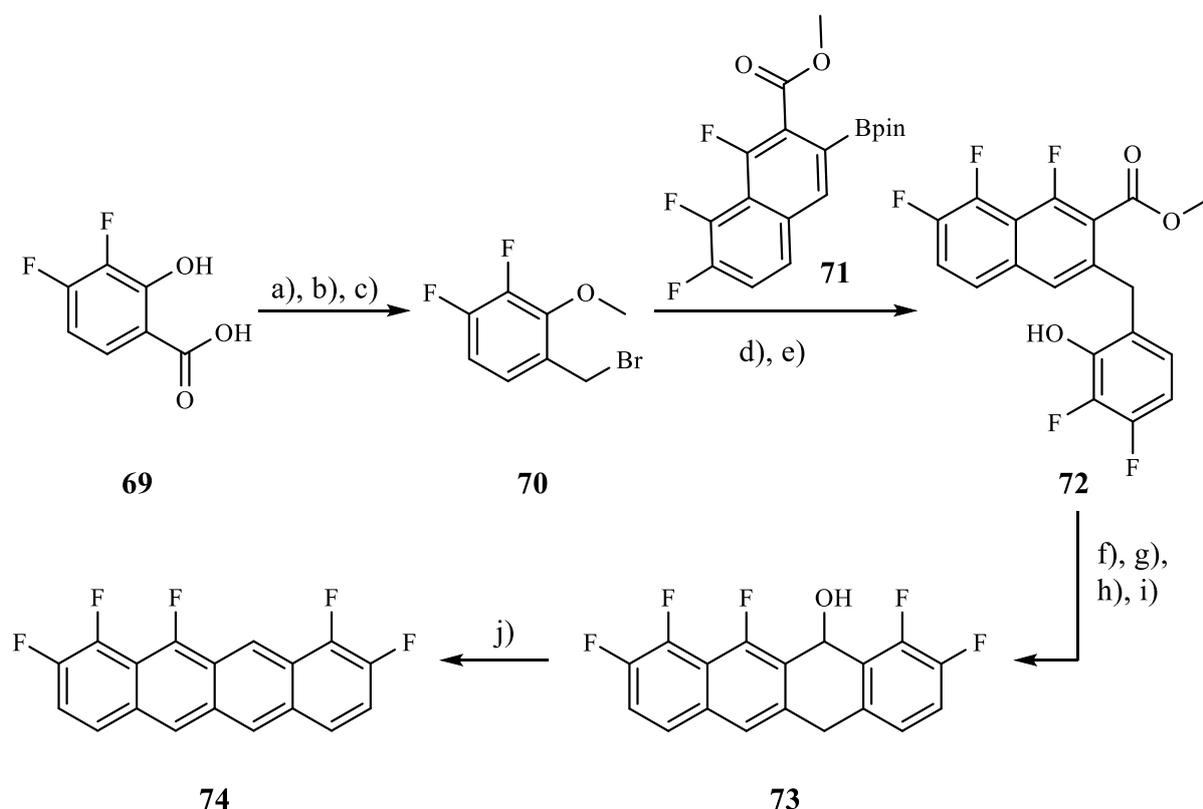


Abb. 1.27: Synthese des einseitig fluorierten Tetracens **74**: a) Me_2SO_4 , K_2CO_3 ; b) LiAlH_4 ; c) PPh_3 , NBS, 84 % über drei Stufen; d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 ; e) BBr_3 , 55 % über zwei Stufen; f) Tf_2O , Pyridin; g) DIBAH; h) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N ; i) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, *dppp*, Chinuclidin, 28 % über vier Stufen; j) MsCl , DBU, 65 %.^[148]

Die Substitution an Tetracen (**17**) mit Nitrilgruppen führt ebenfalls zu abgesenkten Molekülorbitalen. Da die Absenkung des LUMOs deutlich stärker ausfällt als die des HOMOs, besitzen die Cyano-substituierten Tetracene *n*-Halbleitereigenschaften und eine sehr kleine Bandlücke. Trotz einiger theoretischer Betrachtungen^[122, 150] mit vielversprechenden Ergebnissen wurden bisher nur wenige Acene mit Nitrilgruppen synthetisiert und auf ihre

Eigenschaften untersucht^[151-154], unter anderem aber von Katsuda *et al.*^[155] Die Synthese des 5,12-Dicyanotetracens (**78**) ist in Abb. 1.28 schematisch gezeigt. Ausgehend von Diol **75** wurde durch Oxidation und C-C-Spaltung der Dialdehyd **76** erhalten, der anschließend mit Hydroxyaminhydrochlorid zum Dioxim **77** umgesetzt wurde. Durch finale Hydrolyse wurde **78** in einer Ausbeute von 56 % über drei Stufen isoliert. Im Gegensatz zu Fluorsubstituenten nehmen die Nitril-Gruppen Einfluss auf das Packungsmotiv des Moleküls im Festkörper, wodurch **78** in einem „face-to-face“-slipped π -stacking-Motiv kristallisiert und nicht in der üblichen herringbone-Formation. Das Absorptionsmaximum des 5,12-Dicyanotetracens (**78**) ist im Vergleich zu Tetracen (**17**) um 65 nm deutlich rotverschoben, was sich mit der erweiterten π -Konjugation des Tetracenkerns durch die Cyanogruppen erklären lässt. Desweiteren zeigt **78** in UV/VIS-Studien eine hervorragende Stabilität gegenüber oxidativer Zersetzung.

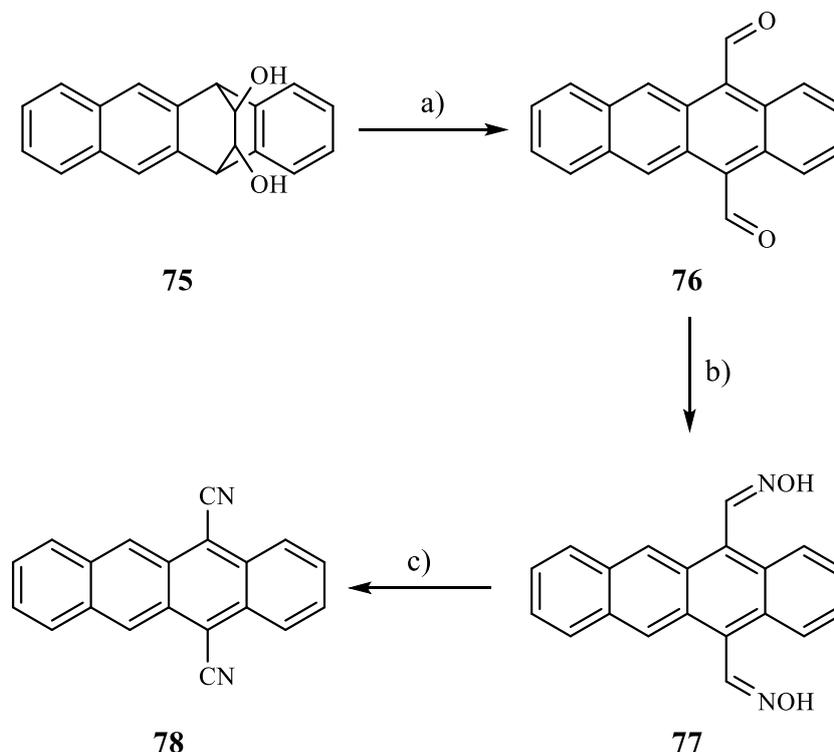


Abb. 1.28: Synthese des 5,12-Dicyanotetracens (**78**) nach Katsuda *et al.*: a) IBX, DMSO, 71 %; b) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, Pyridin, 99 %; c) Ac_2O oder MsCl , 80 %.^[155]

1.8.3 Tetracene mit elektronenschiebenden Substituenten

Im Vergleich zu den elektronenziehenden und aryl-substituierten Acenen gibt es deutlich weniger Tetracene, die elektronenschiebende Funktionalisierungen, wie Alkylgruppen

besitzen. Dies liegt an der Annahme, dass die Seitenketten eine Absenkung des Oxidationspotentials zur Folge haben, was wiederum zu instabileren Molekülen führt.^[122, 156] Gleichzeitig ist bekannt, dass Alkyl-Seitenketten zu einer besseren Löslichkeit von polycyclischen Aromaten in gängigen organischen Lösungsmitteln beitragen, wodurch die Prozessierbarkeit der Substanzen signifikant erleichtert wird.^[157-158]

Letzteres beobachteten auch Kitamura *et al.* in ihrer Serie von 1,4,7,10-alkylsubstituierten Tetracenen, zusammen mit einem interessanten Phänomen, welches als „*Kristallochromy*“ bezeichnet wird. Die synthetisierten Derivate zeigen alle selbst in *n*-Hexan eine gute Löslichkeit und unterscheiden sich in Lösung weder in den Absorptions- oder Fluoreszenzwellenlängen noch in der Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.11-0.12$). Im festen Zustand dagegen zeigt sich ein breites Farbspektrum der Substanzen von gelb zu violett, in Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten. Auch die Festkörperfluoreszenzspektren und -quantenausbeuten unterscheiden sich signifikant, wobei vor allem das Isopropylderivat **82c** mit einer Quantenausbeute von $\Phi_F = 0.90$ erwähnenswert ist. Begründet wird dieses Phänomen mit der unterschiedlichen Anordnung im Festkörper durch unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen, bedingt durch die unterschiedlich langen Alkylketten.^[159-161] Die Synthese erfordert die *in situ* Erzeugung einer Arin-Zwischenstufe, welche in einer [4+2]-Cycloaddition mit 1,4-Dialkylfuranen **80 a-g** zu den Diepoxiden **81 a-g** reagiert. Durch Reduktion mit H₂ und Palladium auf Aktivkohle und anschließender Aromatisierung wurden die Chromophore **82 a-g** erhalten.

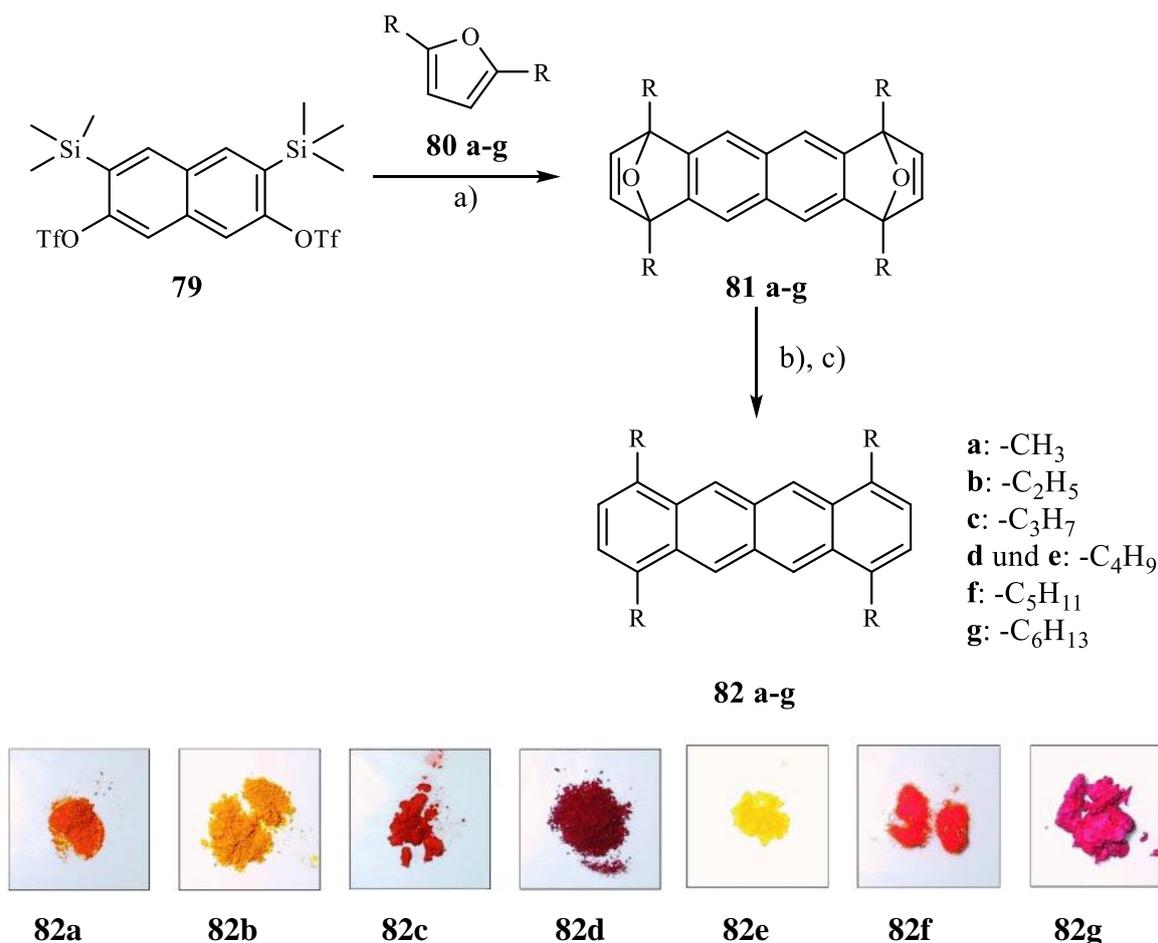


Abb. 1.29: oben: Synthese der 1,4,7,10-alkylsubstituierten Tetracenderivate **82 a-g**: a) KF, 18-Krone-6, THF, RT, 27-72 %; b) H₂, Pd/C, ⁿBuOH, RT; c) HCl, Ac₂O, RT, 27-53 %; unten: verschiedene Farben der Tetracenderivate im Festkörper.^[159-161]

1.8.4 Cyclopentannulierung

Eine weitere gern genutzte Möglichkeit zur Stabilisierung der Acene gegenüber Photooxidation ist das Einfügen zusätzlicher Fünfringe (Cyclopentannulierung) an den langen Seiten der Acene.^[162-163] Durch diese Funktionalisierung entsteht am Acengerüst eine isolierte Doppelbindung. Der Acencharakter mit den typischen Eigenschaften bleibt, im Gegensatz zur Benzannulierung, hierbei erhalten. Für die cyclopentannulierten Systeme wurden außerdem niedrigere LUMO-Energien als in ihren jeweiligen Ausgangssystemen beobachtet, weswegen sie als mögliche Kandidaten für *n*-Halbleiter gehandelt werden.^[164-166]

Die klassischen Herstellungsprozesse für cyclopentannulierte Aromaten benötigen entweder eine Synthese über mehrere Stufen^[167-168] oder beinhalten den Einsatz einer *Flash-Vakuum-*

Pyrolyse^[169-170]. In beiden Fällen liegt die Ausbeute meist eher im unteren einstelligen Prozentbereich. Moderne Synthesemethoden zeigen die Cyclopentannulierung von Acenen mittels Palladium-katalysierter Reaktion^[171-173] oder oxidativer Cyclisierung in einer Scholl-Reaktion. Chi *et al.* gelang beispielsweise die Synthese eines Bisindeno-annulierten Pentacens über eine zweifache Scholl-Reaktion, welches eine erhöhte Stabilität gegenüber der Photooxidation aufweist und damit sogar das viel beachtete TIPS-Pentacen übertrifft.^[174]

Kulkani *et al.* publizierten die Synthese des 1,2,7,8-Tetrakis(3-(dodecyloxy)-phenyl)dicyclopenta-[de,mn]tetracens (**84**) mit einem Katalysatorsystem aus Pd₂(dba)₃, P(*o*-Tol)₃, Kaliumacetat und Lithiumchlorid in DMF mit einer Ausbeute von 25 % (vgl. Abb. 1.28). Mit der gleichen Methode wurden zuvor schon die Anthracen- und Pentacen-Derivate erhalten.^[162, 175] Mögliche Isomere wie das Dicyclopenta[de,op]tetracen-Derivat wurden nicht gefunden, der Ringschluss findet ausschließlich über die äußeren aromatischen Ringe statt. Die Stabilität von **84** in Hinblick auf Photooxidation und Dimerbildung wurde ebenfalls untersucht und lag erwartungsgemäß zwischen dem Anthracen- und Pentacenanalogon.

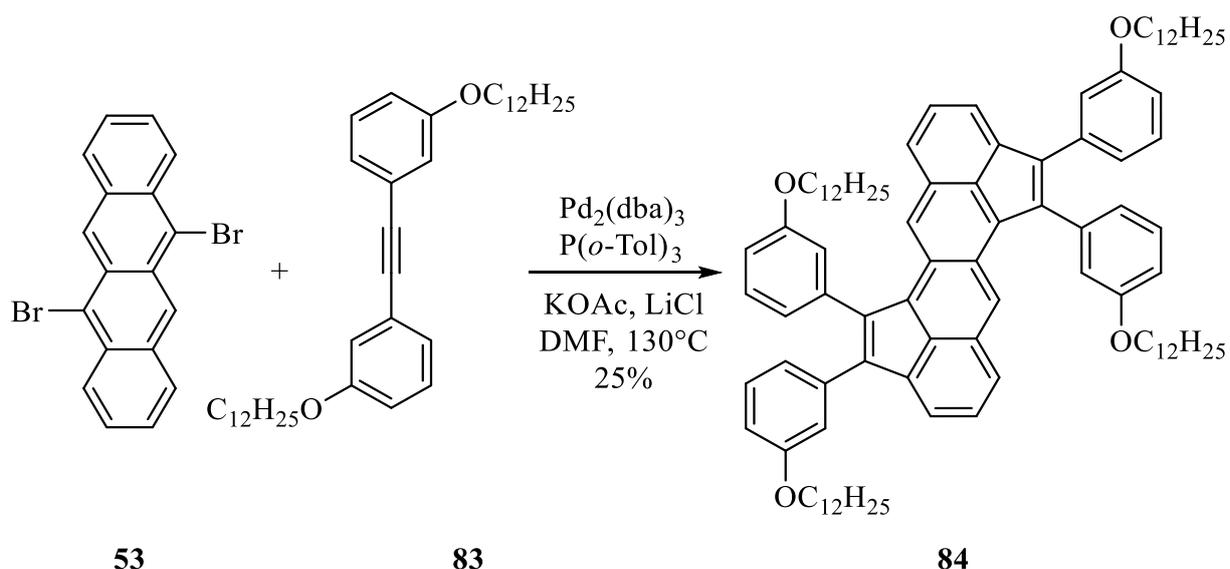


Abb. 1.30: Synthese des 1,2,7,8-Tetrakis(3-(dodecyloxy)phenyl)dicyclopenta[de,mn]tetracens (**84**) in einer Palladium-katalysierten Ein-Topf-Reaktion nach Kulkani *et al.*^[176]

Eine regioselektive Pentannulierung der inneren Ringe durch eine oxidative Cyclisierung von 5,11-Diphenyltetracene wurde von Chaolumen *et al.* 2015 veröffentlicht.^[177] Mit Eisen(III)-chlorid als Oxidant und je nach eingesetzten Äquivalenten wurde das einfach-cyclisierte (8 Äq. FeCl₃) oder das zweifach-cyclisierte Produkt **86** (16 Äq. FeCl₃) erhalten (vgl. Abb. 1.31). Fast gleichzeitig publizierten Wombacher *et al.* eine achtstufige Synthese zu **86**, ausgehend von

Diphenylisobenzofuran und 1,4-Naphthochinon, ähnlich der Synthese von Rubren nach Chamberlin *et al.* mit einer Gesamtausbeute von 70 %.^[129,178] Interessanterweise gelang Murata *et al.* danach die Synthese des Indeno-annelierten Tetracens **86** aus den unsubstituierten Vorstufen Tetracen (**17**) und Benzol in einer einstufigen Kreuz-Dehydrierungs-Anellierungsreaktion unter den typischen Bedingungen einer Scholl Reaktion (*p*-Chloranil/TfOH, RT).^[179] Mittels Absorptionsspektroskopie wurde die Photostabilität des Indeno-annelierten Tetracens **86** untersucht und eine eindeutige Verbesserung festgestellt: Nach vier Stunden unter Lichteinfluss war die Intensität des Signals von **86** lediglich um 10 % gesunken, das Signal des Tetracens (**17**) um 65 %, und Rubren (**19**) wurde fast vollständig zersetzt.^[179]

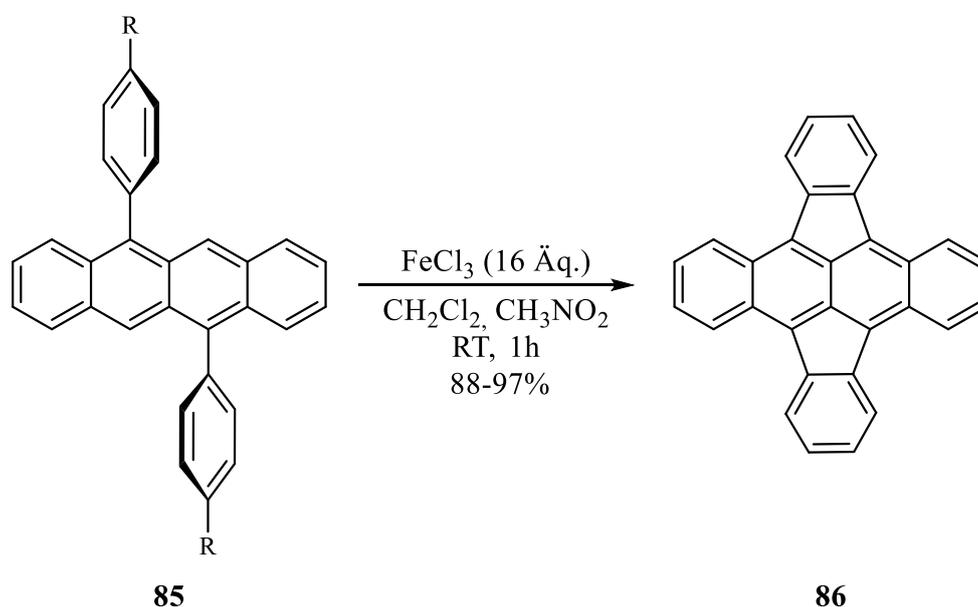


Abb. 1.31: Synthese von 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracen (**86**) nach Chaolumen *et al.* über eine oxidative Cyclisierungsreaktion.^[177]

1.8.5 Dimerbildung

In den letzten Jahren wurde exzessiv an Dimer-Strategien für effiziente *SF*-Materialien geforscht.^[180-189] Hierbei kann durch die kovalente Bindung von zwei Chromophoren die relative Anordnung dieser zueinander und somit auch deren elektronische Kopplung kontrolliert werden. Nach dieser Strategie ist *SF* intramolekular möglich und erlaubt die Untersuchung der Dynamik von *singlet fission*-Prozessen an Molekülen in Lösung und damit unabhängig von im Festkörper auftretenden Effekten wie beispielsweise intermolekularer Exzitonwanderung.^[190] Betrachtet man dennoch das Kristallgitter dieser Moleküle, kann

durch die Bildung von Dimeren eine dichtere Packung erreicht werden, was ebenfalls zu erhöhten *SF*-Raten beiträgt. Die kovalente Bindung der Chromophore kann sowohl direkt als auch über aromatische und nicht-aromatische Linker erfolgen.

Frühe Betrachtungen wurden von Bardeen *et al.* durchgeführt, die eine Serie von linearen Tetracendimeren mit einem aromatischen Linkergerüst veröffentlichten. Synthetisiert wurden die Chromophore aus 5-Bromtetracen (**94**) und den entsprechenden Aryldiboronsäuren in einer Suzuki-Kupplung. Anschließend wurden diese mittels Fluoreszenzspektroskopie auf intramolekulares *singlet fission* untersucht. Die *para*-substituierten Derivate **87** und **89** zeigten einen biexponentiellen Verlauf der Fluoreszenzlebensdauern, wobei die zweite langlebige Komponente aus der Triplet-Triplet-Rekombination des *SF*-Prozesses stammt. Die Ausbeuten der Singulett-Spaltung der Dimere lagen bei niedrigen 2-3 %, was auf die koplanare Anordnung der Tetracene und die entsprechenden schwachen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Dadurch agieren die Tetraceneinheiten hauptsächlich unabhängig voneinander. Das *meta*-substituierte Dimer **88** zeigt kein intramolekulares *SF*.^[117, 191-192] Durch das Einfügen von Ethinyleinheiten in das Linkersystem entstanden die Moleküle **90**, **91** und **92**, die von Korovina *et al.* untersucht wurden.^[190, 193] Es wurde bewiesen, dass der Linker einen signifikanten Beitrag zur elektronischen Kupplung der beiden Tetraceneinheiten leistet. Hierfür wurde untersucht, ob die Kupplung der Chromophore durch den Raum (*meta*-BETB **91**) oder durch den konjugierten Linker (*ortho*-BETB **90** und *para*-BETB **92**) bessere Triplett-Ausbeuten generiert. Während bei dem *meta*-Dimer **91** zwar ein strahlender Zerfall mit einer zusätzlichen langlebigen Komponente, ähnlich wie bei Bardeen *et al.*^[192], aus dem angeregten Zustand gemessen wurde, konnte bei *o*-BETB **90** und *p*-BETB **92** über transiente Absorptionmessungen die schnelle und effiziente Bildung des gebundenen Triplett-Zustands $^1(T_1T_1)$ (154 ± 10 % für *o*-BETB **90** und 74 % bzw 90 % für *p*-BETB **92**) nachgewiesen werden. Der $^1(T_1T_1)$ -Zustand des *o*-BETB **90** relaxiert zurück in den Grundzustand, während der gebundene Triplett-Zustand des *p*-BETBs **92** durch Rotation der Chromophor-Einheiten aus der Ebene heraus in zwei freie Triplett-Zustände $^3(T_1)$ aufgespalten wird. Durch Einbettung des Moleküls in eine PMMA-Matrix konnte die Rotation und infolgedessen die Aufspaltung des Triplett-Zustands verhindert werden.^{[193][190]}

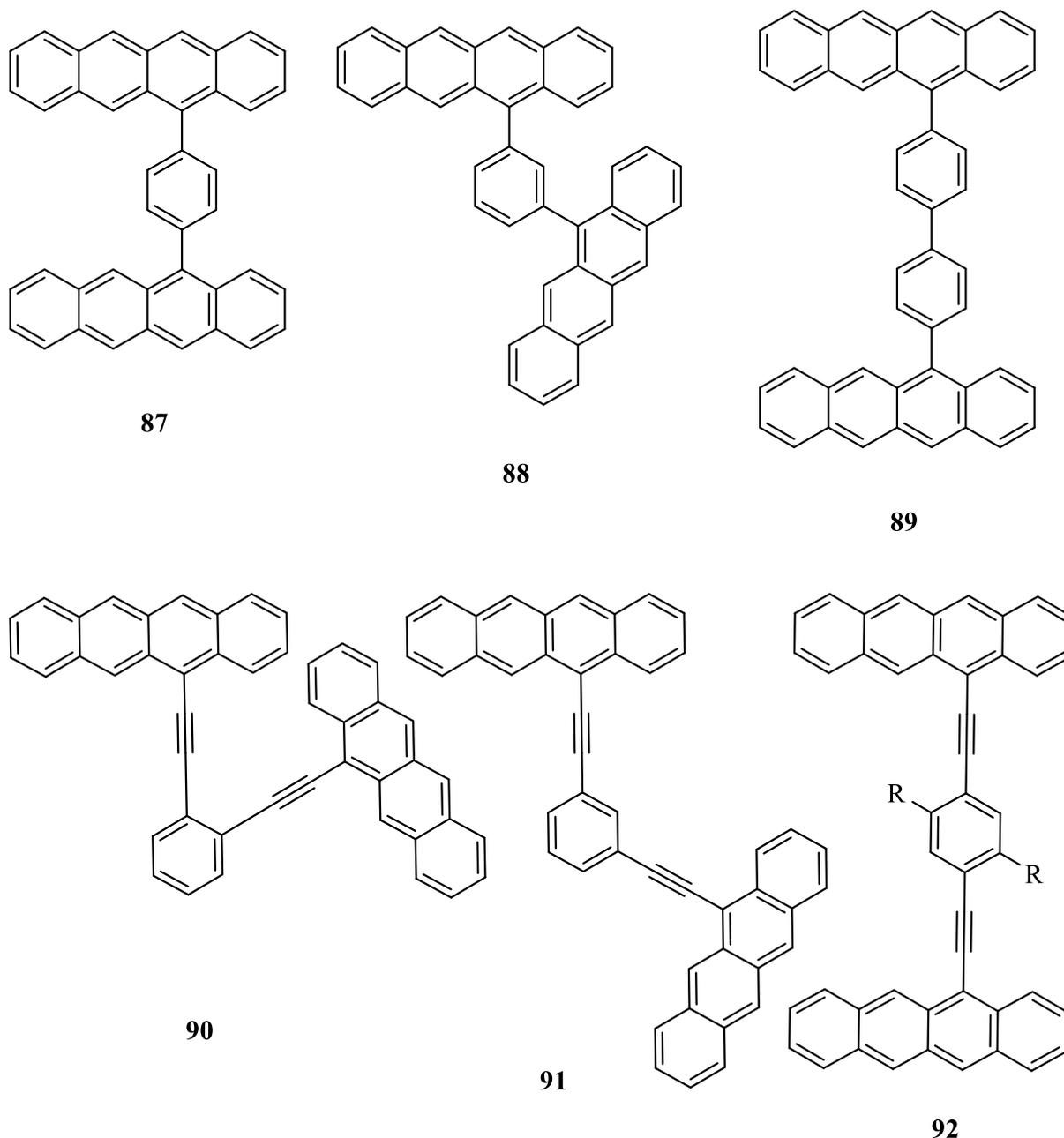


Abb. 1.32: Strukturen der linearen Tetracendimere **87**, **88** und **89**, vorgestellt von Bardeen *et al.*^{[192] [117]} und Strukturen der ethynylenverbrückten Dimere **90**, **91** und **92** von Korovina *et al.*^{[193] [190]}

Dass zur Bildung des gebundenen Triplett-Zustand nicht unbedingt ein Linker zwischen beiden Tetracene-Einheiten nötig ist, zeigten Mamada *et al.* durch die Synthese und Untersuchung des 5,5'-Bitetracens (**96**) und Shizu *et al.* durch die theoretische Betrachtungen des Moleküls.^{[194][195]} Die Synthese des Dimers gelang, ausgehend von 5,12-Tetracendion (**93**), durch Reduktion der Ketogruppen und anschließender Bromierung und Bildung des Pinakolesters **95**. Der Schlüsselschritt zur Verknüpfung der beiden Chromophore wurde mit

Hilfe einer Suzuki-Kupplung durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Reaktion ist in Abb. 1.33 zu sehen.

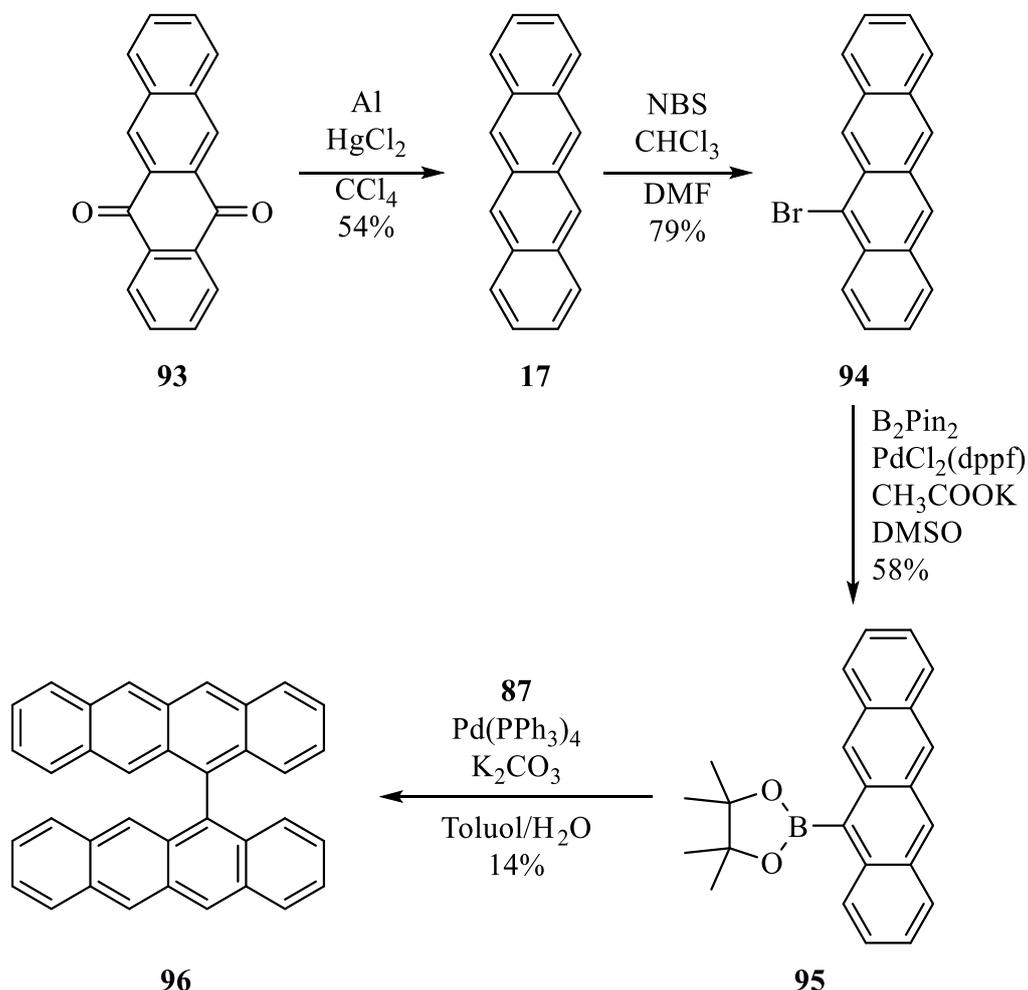


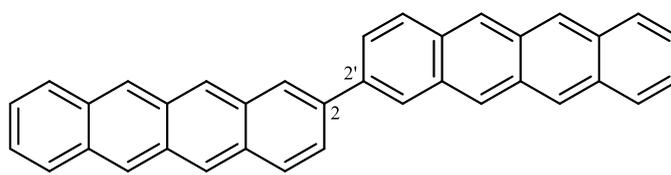
Abb. 1.33: Synthese des 5,5'-Bitetracens (**96**).^[194]

In der Kristallstruktur des Moleküls **96** wurden, bedingt durch die axiale Chiralität des Dimers, drei unterschiedliche Enantiomere mit Winkeln von $85.3\text{-}89.5^\circ$ der Tetraceneinheiten zueinander gefunden. Da eine Trennung der Konfigurationsisomere nicht möglich war, findet sich im Kristallgitter eine Unordnung wieder, wobei ein Teil der Moleküle in einer *herringbone*-Struktur mit einem Winkel von 63.8° zueinander angeordnet zu sein scheint. Die durch Cyclovoltammetrie gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie die gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren des Dimers unterscheiden sich nur geringfügig von den Messwerten des Tetracens (**17**) und weisen auf eine eher geringe Wechselwirkung der Tetraceneinheiten im Dimer hin. Durch transiente Absorption wurde nicht nur das Auftreten eines Triplett-Zustandes nachgewiesen, sondern auch die schnelle Population

dieses Zustandes, wodurch begründet werden kann, dass dieser durch SF und nicht durch *inter-system-crossing* bevölkert wird.^[194]

2. Aufgabenstellung

Der an Tetracen (**17**) stattfindende Prozess der Singulett-Spaltung, dessen Mechanismus noch nicht vollständig geklärt ist, rückt in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Wissenschaft. Es ist allgemein bekannt, dass die Effizienz von *SF* maßgeblich von der Lage der Energieniveaus eines Moleküls abhängt, welche vor allem bei Pentacen und seinen höheren Homologen ideal zu liegen scheinen. Dadurch läuft der Prozess des *singlet fission* in diesen Molekülen sehr effizient ab. Gleichzeitig sind die längeren Acene aber sehr instabil und somit für eine praktische Anwendung ungeeignet.



97

Abb. 2.1: Strukturformel des Zielmoleküls 2,2'-Ditetracen (**97**).

Ein möglicher Ansatz zur Synthese eines verlängerten π -Systems mit ähnlichen Eigenschaften wie die der höheren Acene ist die Aufteilung des linearen π -Systems in mehrere kleinere, stabilere Einheiten, die kovalent miteinander verbunden werden. Die Verknüpfung der kleineren Chromophore über eine 2,2'-kovalente Bindung, wodurch die Moleküle fast linear angeordnet sind, soll eine effektive elektronische Kopplung zwischen den Einheiten sicherstellen.^[196] Genauso wichtig ist für effektives SF ist aber auch die Lage zweier Moleküle zueinander. Diese lässt sich ebenfalls entweder durch die direkte kovalente Bindung zweier Chromophore oder durch den Einbau von Linkern steuern.^[192]

Aufgrund der Lage der Energieniveaus ($E(S_1) = 2E(T_1)$) in Tetracen (**17**) eignet sich das Molekül sehr gut als Modellsystem, um die direkten Auswirkungen der kovalenten Verknüpfung zweier Moleküle auf den *singlet fission*-Prozess zu beobachten. Zu Beginn dieser Doktorarbeit wurde noch kein direkt-kovalent gebundenes Tetracendimer auf seine Fähigkeit und Effizienz bezüglich des *singlet fission*-Prozesses untersucht, weswegen als Erstes das direkt kovalent-gebundene 2,2'-Dimer des Tetracens synthetisiert werden sollte.

Dieses wurde bereits erfolgreich von Roth *et al.* hergestellt und anschließend auf seine elektronischen Eigenschaften in dünnen Schichten (*thin films*) und auf seine *device performance* in organischen Feldeffekttransistoren untersucht.^[196] Die publizierte Synthese sollte zunächst reproduziert und auf mögliche Probleme in der Durchführbarkeit analysiert werden. Danach sollte ein neuer, verbesserter Syntheseweg erstellt und die hierbei isolierten Produkte mit den üblichen Methoden der organischen Chemie charakterisiert werden.

Tetracene als Monomere zeigen ebenfalls interessante optische und elektronische Eigenschaften, die sie für eine Anwendung als Halbleiter in der organischen Elektronik interessant machen. Gleichzeitig zeigen die Moleküle, bedingt durch ein höheres Oxidationspotential und langsamere Dimerisierung als die höheren Homologe, zwar eine deutlich bessere Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff als beispielsweise die Pentacene, sind aber für eine wirtschaftliche Anwendung immer noch zu instabil. In den letzten Jahren wurde deshalb intensiv an der Stabilisierung dieser Substanzklasse durch unterschiedliche Substitutionen am aromatischen System geforscht, wobei sich die meisten Publikationen auf Substituenten mit stark elektronenziehendem Effekt wie Halogenen oder Cyanogruppen oder auf Aryl-Substituenten beschränken. Über den Einfluss von alkyllischen oder olefinischen Substituenten ist dagegen bisher nur sehr wenig bekannt.

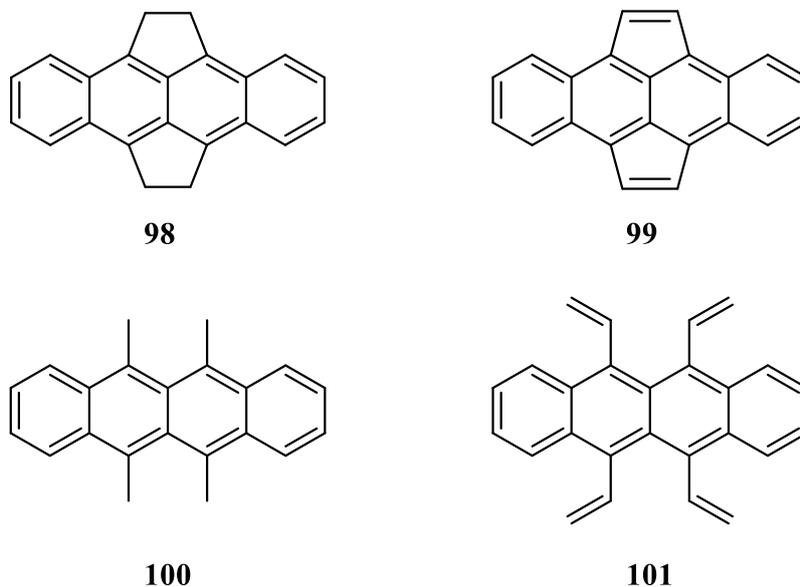


Abb. 2.2: Zielmoleküle **98**, **99**, **100** und **101** zur Untersuchung des Einflusses von Alkyl- und Olefinsubstituenten auf die Eigenschaften von Tetracenen.

Im Rahmen dieser Dissertation sollte daher der Einfluss verschiedener gesättigter und ungesättigter Alkylsubstituenten auf die optischen und elektronischen Eigenschaften und die Stabilität von Tetracen untersucht werden. Hierfür sollten die Zielmoleküle **98**, **99**, **100** und **101** synthetisiert werden, wobei an Vorarbeiten aus diesem Arbeitskreis von J. Auerswald zur Synthese des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) angeknüpft werden konnte.^[197]

3. Hauptteil: Durchführung und Diskussion

3.1 Synthese und Untersuchungen des 2,2'-Ditetracens

3.1.1 Synthese des 2,2'-Ditetracens

Das 2,2'-Dimer des Tetracens **97** ist bereits seit dem Jahr 2007 bekannt und wurde zuerst von Rehahn und Mitarbeitern synthetisiert und im Hinblick auf seine Einsatzmöglichkeiten als organischer *p*-Halbleiter in Feldeffekttransistoren untersucht. Die Idee dahinter war die Erschaffung eines Materials, welches in seinen elektronischen Eigenschaften den höheren Acenen ähnelt, aber gleichzeitig eine höhere Stabilität als diese aufweist. Erreicht wurde das Ziel durch eine Separierung der instabilen PAKs in kleinere Segmente und die Verbindung letzterer durch eine kovalente Bindung, durch die die Konjugation ermöglicht wird. ^[196, 198]

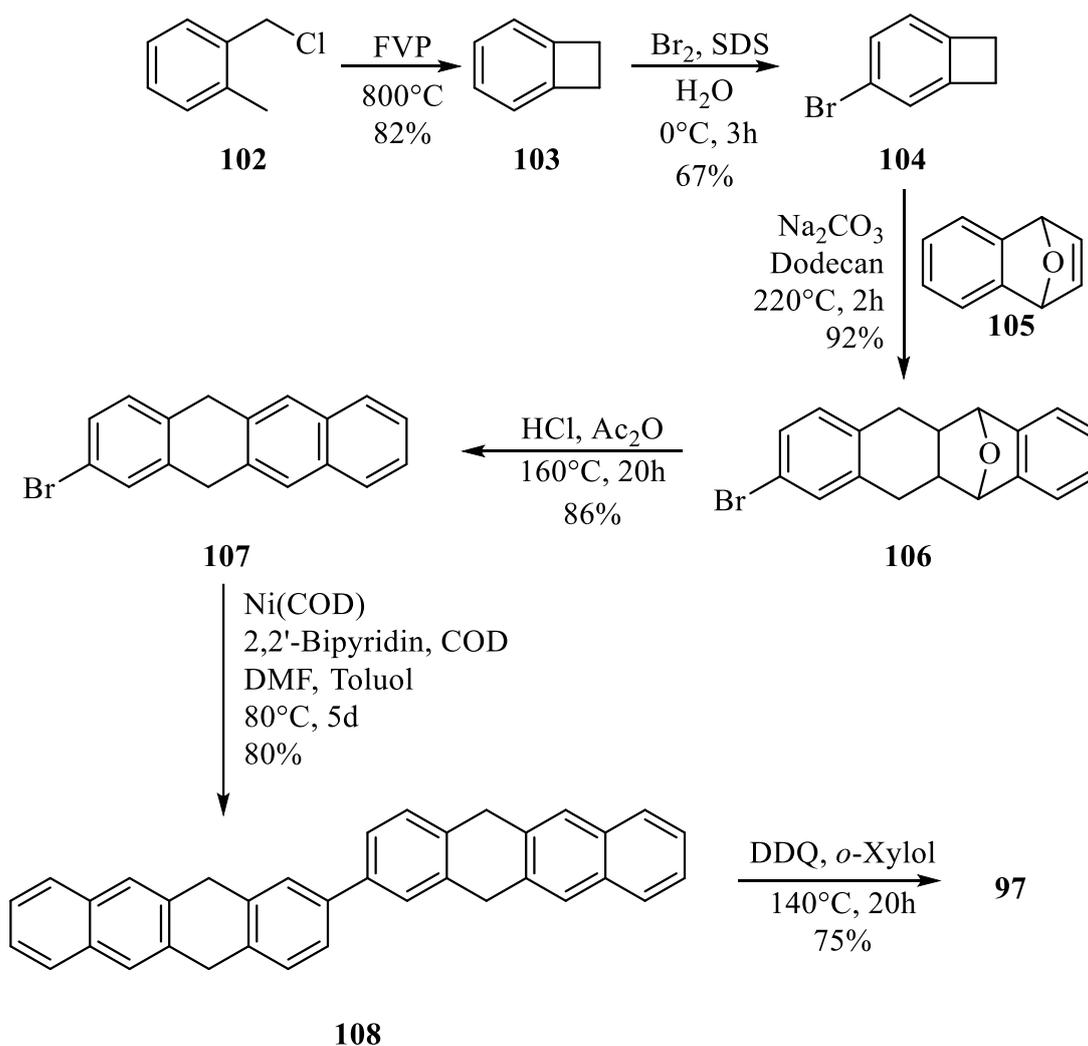


Abb. 3.1: Sechsstufige Synthese des 2,2'-Ditetracens (**97**) nach Rehahn et al. ^[196]

Die Syntheseroute zur Herstellung von **97** umfasst insgesamt sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute laut Literatur von 26 %, sowie einem weiteren Reaktionsschritt zur Herstellung des 1,4-Dihydroepoxynaphthalins (**105**). Eine schematische Darstellung der Synthese ist in Abb. 3.1 gezeigt. Um einen verbesserten Weg zur Herstellung des Dimers **97** zu erstellen, wurde zunächst der bereits bekannte Weg reproduziert, um mögliche Schwachstellen und Verbesserungsmöglichkeiten zu identifizieren.

Im ersten Schritt zur Synthese von Benzocyclobuten (BCB, **103**) wurde α -Chlor-*o*-Xylol (**102**) einer *Flash-Vacuum-Pyrolyse* (FVP) unterworfen. In einem 800 °C heißen Ofen unter Hochvakuum wurde durch Chlorwasserstoff-Eliminierung ein Dien gebildet, welches in einer [2+2]-Addition zu BCB (**103**) reagierte. Letzteres konnte in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei -30 °C aufgefangen werden, eine weitere Kühlfalle bei -196 °C diente zum Abfangen des entstandenen Gases. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 3.2. Auch mehrfache Wiederholungen des Versuchs brachten allerdings keine reproduzierbaren Ausbeuten. Die Literaturausbeute dieser Reaktion beträgt 82 %, die erreichten Ausbeuten liegen allerdings nur in einem Bereich von 14 – 51 % und konnten auch durch Variation des angelegten Vakuums oder durch im Ofen deponierte Keramikstücke zur Verlängerung der Verweildauer des Edukts nicht verbessert werden.

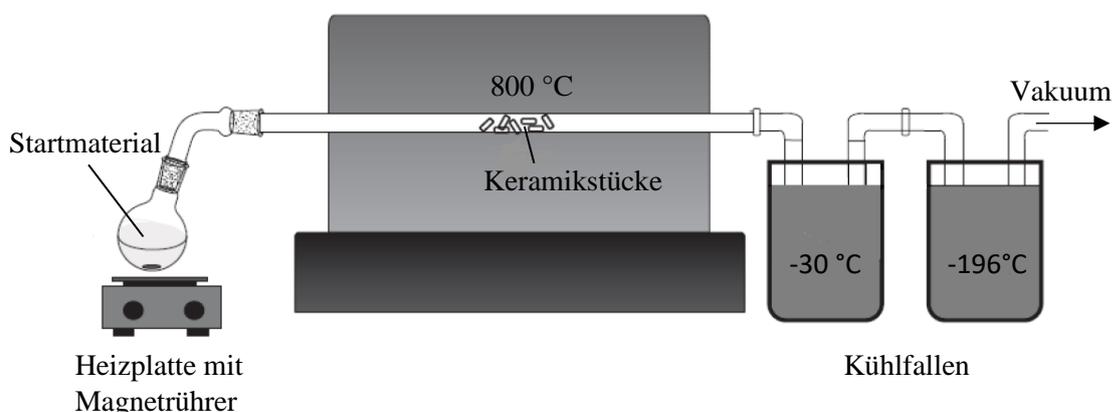


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Durchführung einer Flash-Vacuum-Pyrolyse.

Im nächsten Schritt, einer elektrophilen Substitutionsreaktion, erwies sich vor allem die Aufreinigung als schwierig: Durch das als Phasentransferkatalysator zugesetzte Natriumdodecylsulfat (SDS) war eine Extraktion des Produkts aufwendig. Die Reaktionsbedingungen lieferten nicht nur das einfach substituierte Produkt, sondern eine Mischung aus einfach und mehrfach bromierten BCB-Derivaten, die nur mittels

Säulenchromatographie und anschließender fraktionierender Destillation getrennt werden konnten, was zu einer Ausbeute von 47 % von **104** führte.

Die zwei nachfolgenden Reaktionen, eine [4+2]-Cycloaddition von **104** mit 1,4-Dihydroepoxynaphthalin (**105**) zum Produkt **106** und die darauffolgende säurekatalysierte Spaltung der Epoxidbrücke, verliefen unproblematisch und mit jeweils guten literaturähnlichen Ausbeuten von 66 % bzw. 77 %.

Die Kupplung der zwei Tetracenvorstufen **107** zum Dimer **108** wurde über eine Nickel-katalysierte Yamamoto-Kupplung erreicht. Diese im Vergleich zur bekannteren Kupfer-katalysierten Ullmann-Kupplung präparativ milde Reaktion verlief zwar erfolgreich und in guten Ausbeuten, benötigte aber den Einsatz des äußerst sauerstoffempfindlichen Katalysators in äquimolaren Mengen und eine lange Reaktionszeit von fünf Tagen. Zuletzt wurde das 5,12-Dihydrotetracendimer **108** in einer Aromatisierungsreaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) umgesetzt und das tiefrote 2,2'-Ditetracen (**97**) in einer Ausbeute von 69 % isoliert.

Insgesamt konnte, trotz mehrmaliger Durchführung, nur eine Gesamtausbeute von 5.5 % über alle sechs Stufen dieser Syntheseroute erreicht werden, was signifikant unter der in der Literatur angegebenen Ausbeute von 26 % liegt. Der Grund hierfür ist vor allem in der schwierigen Reaktionsführung der ersten beiden Schritte zu sehen, die in einer verbesserten Syntheseroute durch effizientere und reproduzierbare Reaktionen ersetzt werden sollen. Weiterhin ist eine Verkürzung der langen Reaktionszeit zur Bildung des Dimers **108** und eine deutliche Mengenreduzierung des bisher äquimolar eingesetzten Katalysators Ni(COD)₂ wünschenswert.

Es wurde zunächst eine retrosynthetische Analyse des 2,2-Tetracendimers **97** durchgeführt. Durch die Aromatisierung des Endprodukts im letzten Schritt der Syntheseroute kann eine unerwünschte Zersetzung der Tetracenvorstufen durch Photoreaktionen vermieden werden. Diese Strategie sollte auch in der neuen Syntheseroute beibehalten werden, weshalb die Retrosynthese ausgehend von Tetrahydroditetracen **108** erfolgt. Prinzipiell sind anschließend zwei unterschiedliche Synthesewege möglich: Zum einen erscheint zunächst der Aufbau des Tetracengrundgerüsts **109** sinnvoll (Retrosyntheseweg a). Dies kann analog zu Rehahn *et al.*^[196] über eine Cycloadditionsreaktion aus dem Dien **112** und dem Dienophil **111** geschehen. Anschließend kann die Bildung des Dimers **108** über eine Homokupplung mit verbesserten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Alternativ ist beispielsweise eine Suzuki-Kupplung aus einem Bromid und der entsprechenden Boronsäure denkbar. In einer zweiten

Synthesestrategie ist auch die Ausbildung der Biarylachse als erster Reaktionsschritt möglich (Retrosyntheseweg b). Der Aufbau des Tetracengerüsts erfolgt erst in den darauffolgenden Reaktionen, ebenfalls mit Hilfe einer Cycloaddition. Trotz der unterschiedlichen Reihenfolge der beiden möglichen Synthesewege werden in beiden Fällen die Vorstufen **112** und **111** benötigt, wobei ersteres *in situ* aus den unterschiedlichen Vorstufen **113**, **114**, **115** oder **116** durch Abspaltung von SO₂, N₂, CO₂ oder Bromid generiert werden kann.^[199-206] Als Dienophil bieten sich 1,4-Dihydroepoxynaphthalin (**105**) oder 1,4-Naphthochinon (**36**) an. Eine schematische Darstellung der Analyse, sowie möglicher Vorstufen ist in Abb. 3.3 gezeigt.

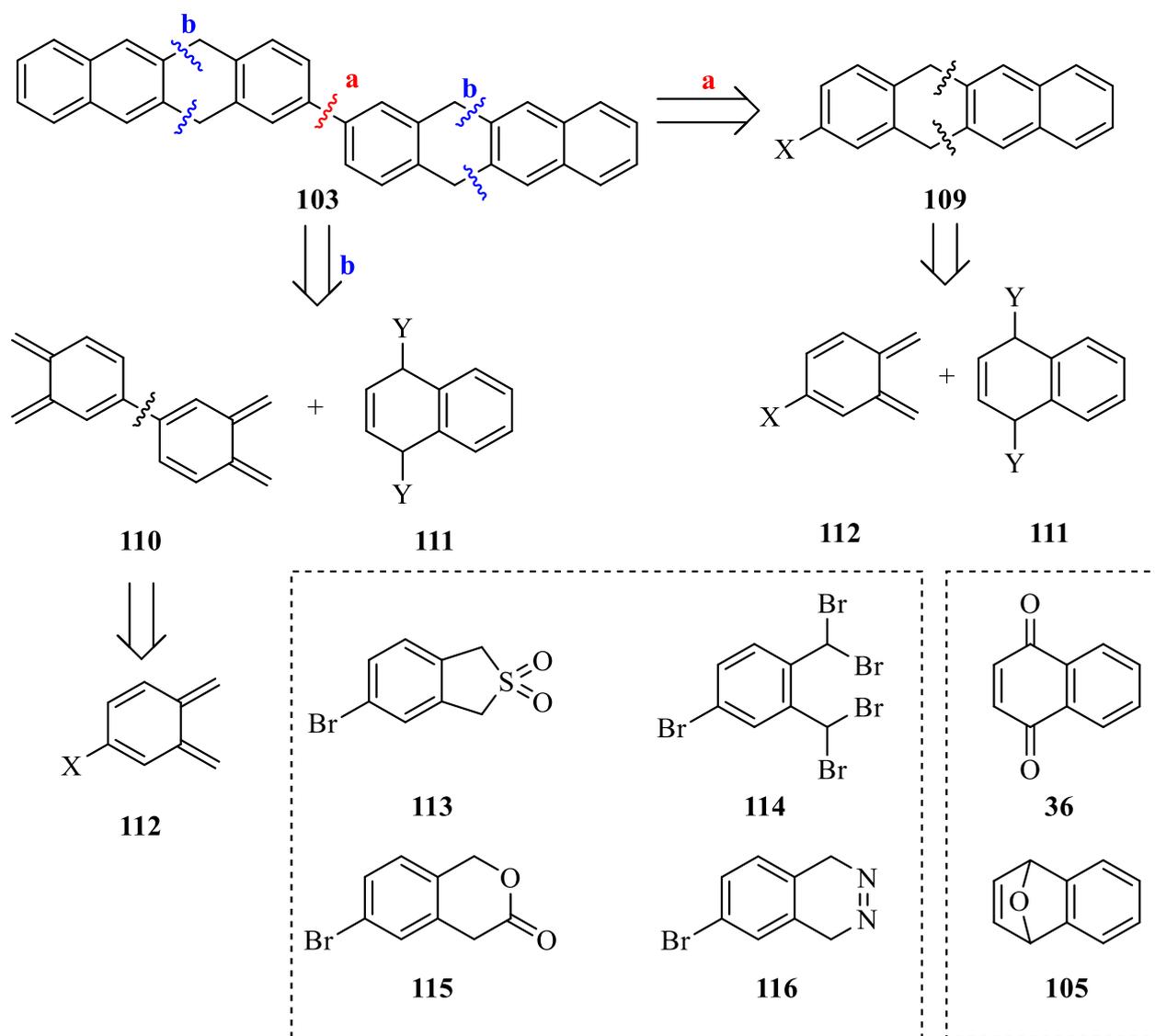


Abb. 3.3: Retrosynthetische Analyse zur Synthese des 2,2'-Ditetracens (**97**).

Zur Darstellung eines *o*-chinoiden Systems als Dien sind mehrere Methoden aus der Literatur bekannt und die Synthese kann sowohl thermisch, photolytisch als auch elektrochemisch

erfolgen.^[207] Beispielsweise kann aus den Substanzen **115** und **116** durch eine Retro-Diels-Alder-artige Reaktion Stickstoff bzw. Kohlenstoffdioxid freigesetzt und so das Dien generiert werden. Ähnliches gilt für **113**, wobei hier zur Darstellung des *o*-chinoiden Systems eine thermisch induzierte cheletrope Abspaltung von Schwefeldioxid stattfinden muss.^[208-210] Diese Reaktionen benötigen hohe Temperaturen von 300-800 °C. Dies wird in der Literatur erneut durch eine Flash-Vakuum-Pyrolyse erreicht und führt zur gleichen Problematik wie bei der Synthese von **103**, wenn auch mit weniger problematischen Abspaltungsprodukten. Ein einfacherer Zugang ergibt sich dagegen aus dem Molekül **114**, welches zum einen selbst leicht synthetisierbar ist und durch welches zum anderen das benötigte Intermediat **112** durch eine Iod-induzierte 1,4-Eliminierung von Brom erzeugt werden kann.^[207]

Aus diesem Grund beginnt die neue verbesserte Syntheseroute des 2,2'-Ditetracens (**97**) mit einer klassischen Wohl-Ziegler-Bromierung der Methylseitenketten des 4-Bromxylois (**117**). Als Radikalstarter wurde Dibenzoylperoxid verwendet. Hierbei entstand allerdings nicht das vierfach bromierte Molekül **114**, sondern eine Mischung des zweifach bromierten Produkts **118**, zusammen mit den dreifach bromierten Nebenprodukten **119** und **120** im Verhältnis 1:0.33:0.06. Die unvollständige Bromierung von **117** im Vergleich mit der Literatur ist auf den Wechsel des Lösungsmittels von Tetrachlormethan, welches aufgrund seiner cancerogenen Wirkung substituiert werden sollte, auf das weniger gesundheitsschädliche Chloroform zurückzuführen.

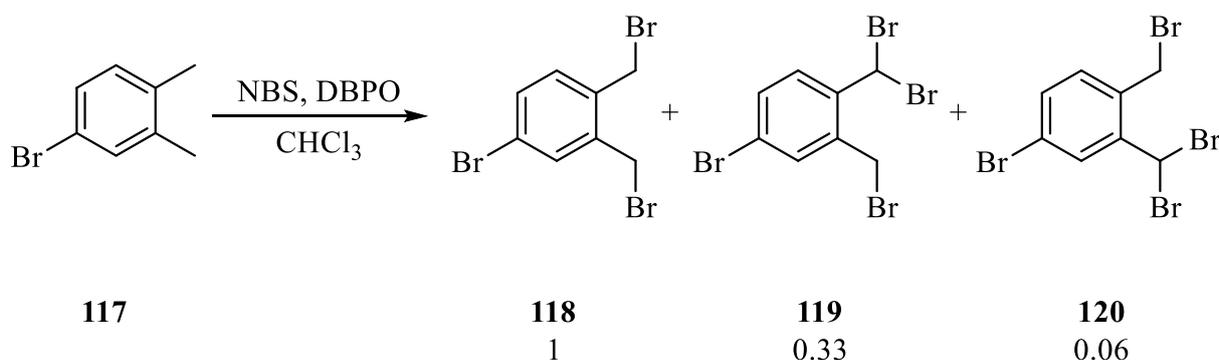


Abb. 3.4: Wohl-Ziegler-Bromierung von 4-Bromxylois (**117**).

Da eine Mischung aus den drei Produkten im weiteren Reaktionsverlauf nicht hinderlich ist und sich die Mehrfachbromierung der Methylsubstituenten eher positiv auf die nächste Reaktionsstufe auswirkt, wurde nur ein Teil des Rohproduktes zu analytischen Zwecken aufgereinigt. Ansonsten wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet und mit einer Mischung aus **118**, **119** und **120** weitergearbeitet.

Der nächste Syntheseschritt dient zum Aufbau des Tetracengerüsts und wird durch eine [4+2]-Cycloaddition des *in situ* erzeugten Diens **121** aus **118**, **119** und **120** mit 1,4-Naphthochinon (**36**) als Dienophil durchgeführt. Im Gegensatz zu dem ebenfalls in dieser Reaktion verwendbaren Epoxid **105** ist das Naphthochinon **36** kommerziell erhältlich.

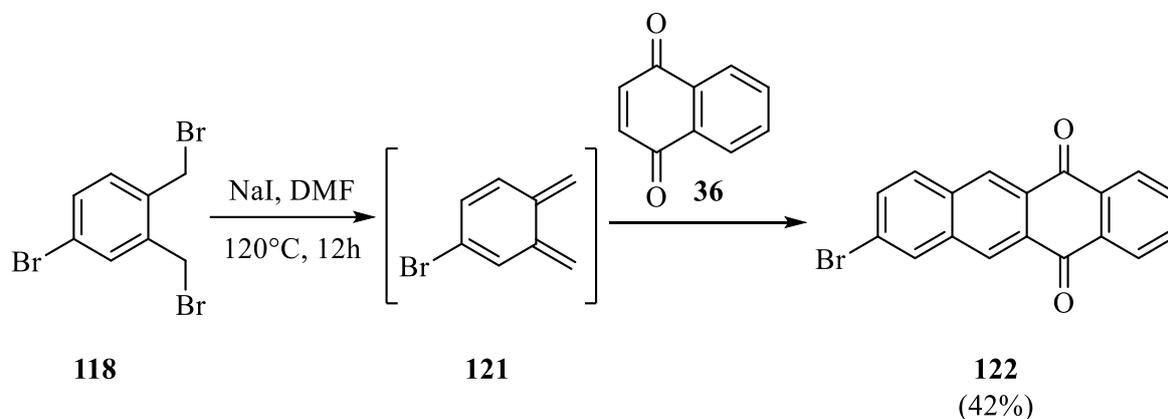


Abb. 3.5: Synthese des 8-Bromtetracen-5,12-dions (**122**).

Die Eliminierung von Halogenen wie Chlor oder Brom unter Verwendung von Natriumiodid ist seit langem bekannt. Wichtig scheint hier auch die Wahl des Lösungsmittels zu sein: Während laut Literatur die Abspaltung von Brom bei niedrigen Temperaturen in schwach polaren Lösungsmitteln nur zu unbefriedigenden Ausbeuten führte, wurde bei stark polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) eine vollständige Umsetzung erreicht.^[211] Die generierte Zwischenstufe **121** reagiert anschließend in einer Diels-Alder-Reaktion mit **36** zum gewünschten Produkt 8-Bromtetracen-5,12-dion (**122**). Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung geschieht durch einfache Filtration des schwer löslichen Produkts und Waschen mit Methanol. Die Ausbeute des goldglänzenden Produkts liegt mit 42 % über zwei Stufen im Bereich der Literaturausbeute von 44 %.^[212]

Prinzipiell ist an dieser Stelle die direkte Aromatisierung von Tetracendionen zu Tetracenen möglich, wofür auch in der Literatur einige Synthesemethoden zu finden sind.^[213-216] Da mit einem vollständigen aromatischen Gerüst aber auch die Gefahr von unerwünschten Zersetzungsprodukten wächst, sollte dieser Schritt, wie bereits erwähnt, nach der Kupplung zum Dimer stattfinden. Die Homokupplungsreaktion nach Yamamoto von Rehahn *et al.* soll durch eine molekülökonomisch effizientere Variante ersetzt werden. Hier bietet sich die Suzuki-Miyaura-Kupplung an, die oft und sehr erfolgreich in der Synthese großer aromatischer Systeme angewendet wird.^[216] Die Herstellung des benötigten Boronsäureesters **123** aus **122**

wurde in einer Palladium-katalysierten Borylierung mit Bis(pinacolato)diboran und Kaliumacetat in Tetrahydrofuran durchgeführt. **123** wurde mit einer Ausbeute von 57 % als gelber Feststoff erhalten und anschließend in einer ebenfalls Palladium-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit **122** eingesetzt. Die Ausbeute des bei dieser Reaktion erhaltenen Produkts **124** lag bei 55 %. Die Charakterisierung des Produkts erwies sich aufgrund der schlechten Löslichkeit als sehr schwierig, so dass auf eine NMR-Analyse verzichtet werden musste. Aus demselben Grund wurde auch die weitere Umsetzung des Dimers **124** zu **97** unterlassen und nach alternativen Synthesewegen gesucht.

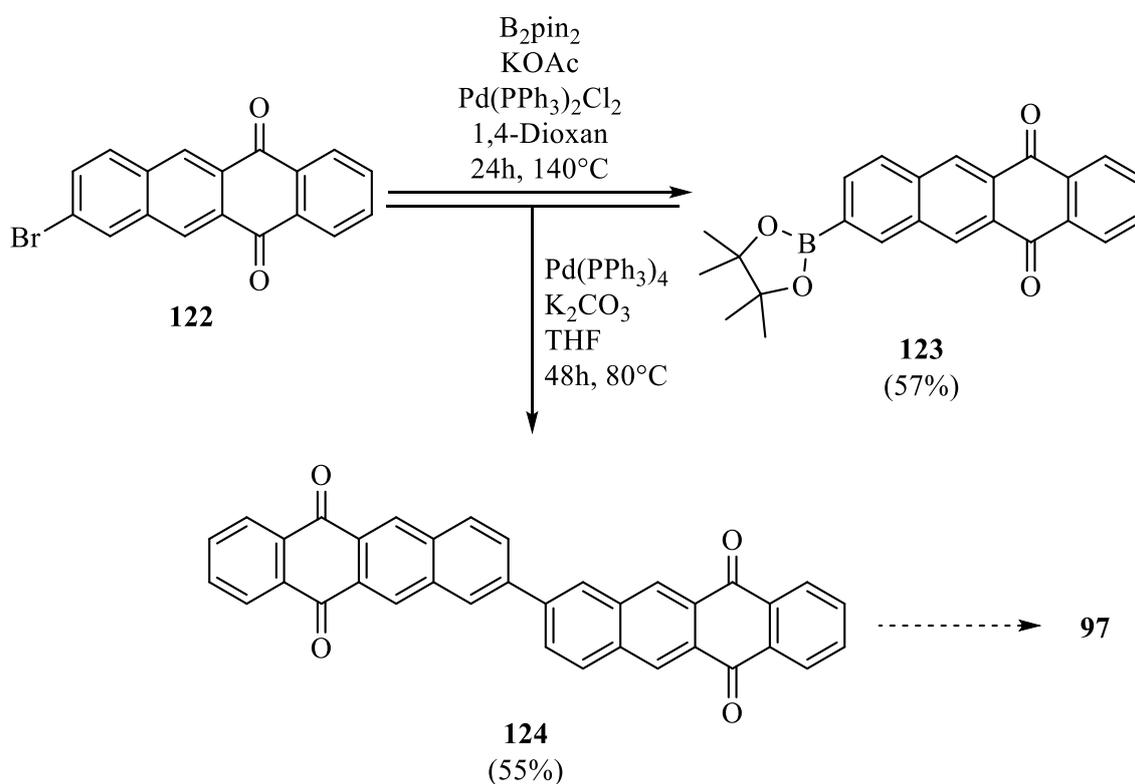


Abb. 3.6: Borylierung von 8-Bromtetracen-5,12-dion (**122**) zu **123** und anschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung zu **124**.

Infolgedessen wurde das Dion **122** zunächst mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid als Lewis-Säure in THF zum 8-Brom-5,12-dihydotetracen (**125**) reduziert. Hier war vor allem auf eine langsame und vorsichtige Zugabe des $AlCl_3$ zur $LiAlH_4$ -Lösung zu achten, da die eisgekühlte Reaktionslösung ansonsten sehr heftig reagiert. Nach fünf Stunden Reaktionszeit und nach Aufreinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie lieferte die Reduktion das leuchtend gelbe Produkt **125**, mit deutlich besserer Löslichkeit im Vergleich zu **122** und in einer Ausbeute von 65 %.

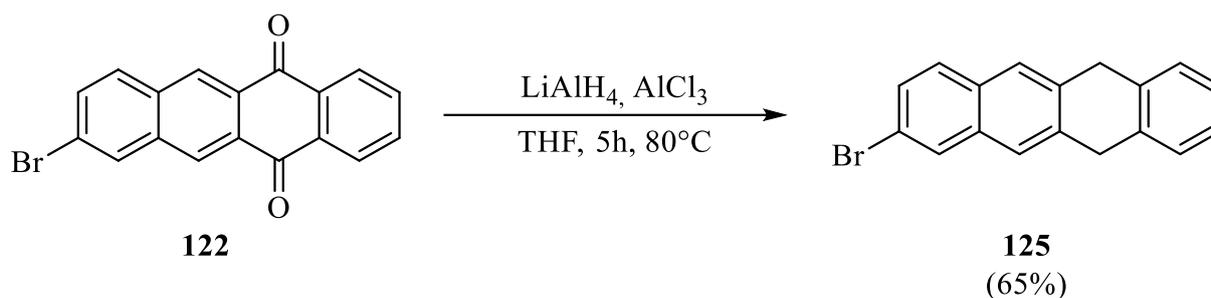


Abb. 3.7: Synthese des 8-Brom-5,12-dihydrotetracens (**125**).

Der Schlüsselschritt der Synthese ist auch hier die Kupplung zweier Chromophorvorstufen **125** über eine Homokupplungsreaktion zum Dihydrotetracendimer **127**. Der Schritt wurde zunächst in Anlehnung an die Syntheseroute von Rehahn *et al.* versucht, im Gegensatz dazu aber in der Mikrowelle durchgeführt, was in einer Reduktion der Reaktionszeit von fünf Tagen auf 40 Minuten resultierte. Die entstandenen Nickelsalze konnten durch Komplexierung mit einer EDTA-Lösung aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Die Aufreinigung des Produkts gestaltete sich ansonsten aufgrund seiner geringen Löslichkeit als äußerst schwierig. So wurde zunächst eine Isolierung mittels Säulenchromatographie versucht, welche allerdings nicht gelang. Danach wurde versucht, das Produkt via Soxhlett-Extraktion zu erhalten, auch dieser Versuch erwies sich als mäßig erfolgreich. Die Isolation des Produkts in einer guten Ausbeute von 79 % konnte schließlich durch sorgsames Waschen des Rohprodukts mit Ethanol und Dichlormethan erreicht werden.

In einem weiteren Ansatz wurde die Bildung des Dimers **127** durch eine Suzuki-Kupplung realisiert. Hier musste, analog zur Darstellung von **124**, zuerst der Boronsäureester **126** über eine Palladium-katalysierte Borylierungsreaktion hergestellt werden. Das hellgelbe Produkt, welches in einer Ausbeute von 44 % isoliert werden konnte, wurde anschließend, zusammen mit **125** in der Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt. Die Reaktion wurde im ersten Versuch unter den Bedingungen der Synthese zu **124** durchgeführt, das Dimer **127** konnte aber nur in Spuren isoliert werden. Erst der Wechsel des Katalysators von Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zu Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und der Zusatz des Phosphin-Liganden SPhos lieferte das 6,6',11,11'-Tetrahydro-2,2'-ditetracen (**127**) in einer Ausbeute von 84 %. Im Vergleich zur Yamamoto-Kupplung war die Aufarbeitung der Reaktionsmischung nach erfolgter Suzuki-Kupplung deutlich einfacher: Nach dem Filtrieren des entstandenen Feststoffs aus der Reaktionslösung wird dieser sorgfältig mit Aceton, Wasser und Dichlormethan gewaschen und kann anschließend aus 1,2-Dichlorbenzol umkristallisiert

werden. Die Analyse mittels Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie belegt die Identität des 6,6',11,11'-Tetrahydro-2,2'-bitetracens (**127**).

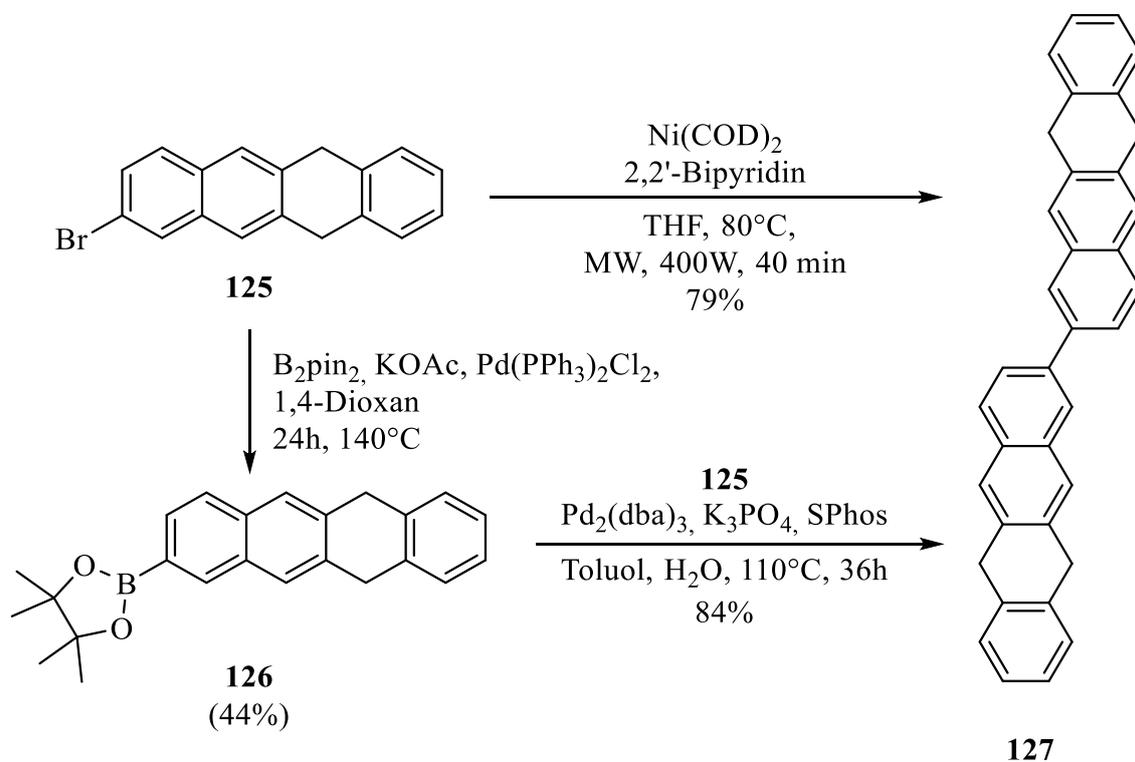


Abb. 3.8: Synthese des Dihydotetracendimers **127** über eine Yamamoto-Reaktion in der Mikrowelle oder über eine Suzuki-Reaktion.

Im letzten Schritt musste **127** noch aromatisiert werden. Dies geschah analog zur Syntheseroute von Rehahn *et al.* durch Zugabe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in *o*-Xylol. Durch den hohen Siedepunkt von *o*-Xylol und die damit hohe mögliche Reaktionstemperatur geht deutlich mehr des relativ schlecht löslichen **127** in Lösung. Nach vollständiger Reaktion von **127** wird die Reaktionslösung abgekühlt, der leuchtend rote Feststoff abfiltriert und sehr gründlich mit Ethanol gewaschen, um eventuell vorhandene, nicht vollständig aromatisierte Nebenprodukte zu entfernen. Das Dimer **97** wurde schließlich in einer Ausbeute von 85 % isoliert.

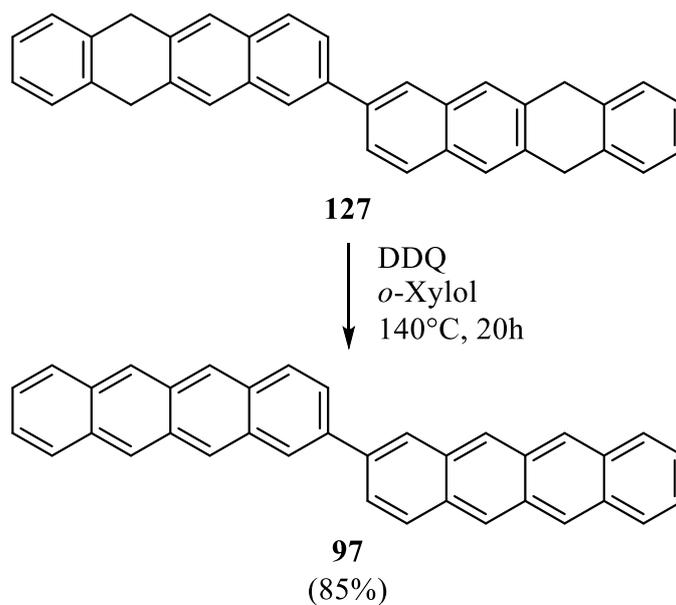


Abb. 3.9: Aromatisierung von **127** mit *DDQ* zum 2,2'-Ditetracen (**97**).

Da der Feststoff vollständig unlöslich in allen gängigen Lösemitteln war (es wurden u.a. folgende für Aromaten geeignete Solventien getestet: Benzol, Dichlorbenzol, CS₂ und Naphthalin bei 90°C) konnte keine Analyse mittels NMR-Spektroskopie erfolgen. Das gemessene Massenspektrum und die im Folgenden diskutierte Kristallstruktur zeigen allerdings, dass es sich bei dem isolierten Produkt um das 2,2'-Ditetracen (**97**) handelt.

3.1.2 Kristallstruktur des 2,2'-Ditetracens

Um passende Einkristalle zur Bestimmung der Kristallstruktur des 2,2'-Ditetracens (**97**) zu erhalten, wurde das Rohprodukt mittels Gradientensublimation gereinigt und das erhaltene Material anschließend zur Kristallzucht einer horizontalen Gradienten-Gasphasenabscheidung unterworfen. Durch einen leichten Stickstoffstrom wurde **97** über 40 Stunden bei 420 °C in einen kälteren Teil des Ofens transportiert, wo es in 1-2 mm großen, plättchenförmigen Einkristallen kristallisierte (Abb. 3.10 links). Reinigung und Kristallzucht des 2,2'-Ditetracens wurden von U. Müller (AK Pflaum, Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) durchgeführt.

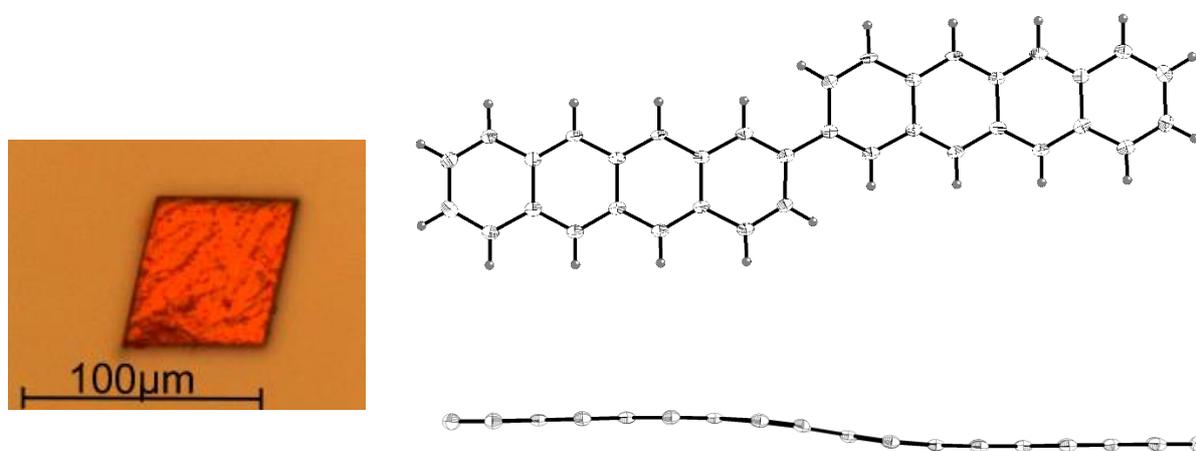


Abb. 3.10: links: Einkristall des 2,2'-Ditetracens (**97**); rechts: Durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur des 2,2'-Ditetracens (**97**) von oben und von der Seite. Seitlich zeigt sich die parallele Verschiebung der einzelnen Tetraceneinheiten in der Ebene.

Die Molekülstruktur des Dimers zeigt für die zwei einzelnen Tetraceneinheiten eine annähernd planare Struktur, diese liegen überraschenderweise in zueinander parallelen Ebenen (s. Abb. 3.10 rechts). Die Bindungslänge der Arylachse beträgt 1.481 Å und liegt damit in einem im Bereich, der vergleichbar ist mit Biarylachsen anderer aromatischer Systeme, wie Biphenyl oder Bianthryl.^[217-218] Wie in Abb. 3.11 zu sehen, variiert für **97** die Länge der aromatischen C-C-Bindungen von 1.347 – 1.455 Å und zeigt eine Abweichung in der Bindungslängenalternation im Vergleich zum Tetracenenmonomer ($a < c < d < b$, $e < f$, g).^[85] Bedingt durch die Verknüpfung der beiden Tetraceneinheiten in **97** sind auch die beiden

benachbarten C-C-Bindungslängen der Biarylachse (a_{center} , e_{center}) etwas länger als die Bindungen der entsprechenden aromatischen Kohlenstoffe am Rand des Moleküls ($a_{\text{Rand}} < a_{\text{center}} < c < d < b$, $e_{\text{Rand}} < e_{\text{center}}$, f, g).

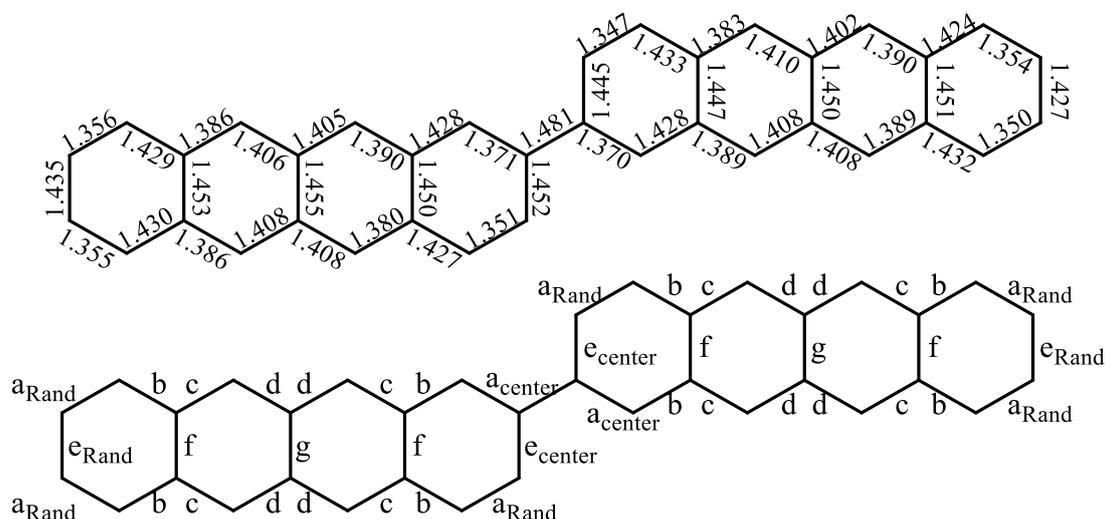


Abb. 3.11: Bindungslängen im 2,2'-Ditetracen (**97**). Die Längen sind in Å angegeben.

97 kristallisiert in dem für Tetracene typischen *herringbone*-Motiv in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_{1/n}$ ($a = 5.9583 \text{ \AA}$, $b = 7.4184 \text{ \AA}$, $c = 48.227 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$). Der *herringbone*-Winkel und die Packungsdichte c_K des 2,2'-Ditetracens (**97**) sind mit 38.6° und 0.733 dem des Tetracens (**17**) mit 40.3° und 0.698 sehr ähnlich. Der Hauptunterschied in der Packung von **97** und Tetracens (**17**) besteht in der Anordnung der einzelnen Moleküle zueinander. Während die *edge-to-face*-Anordnung bei Tetracens (**17**) in eine Richtung leicht gedreht ist, ist dieses Phänomen bei 2,2'-Ditetracens (**97**) nicht beobachtbar. Dadurch ergeben sich in der *herringbone*-Struktur parallel gepackte Stapel des Ditetracens, während die Tetracensmoleküle in geneigten Stapeln angeordnet sind. Die Kristallstruktur von **97** ist in Abb. 3.12 gezeigt.

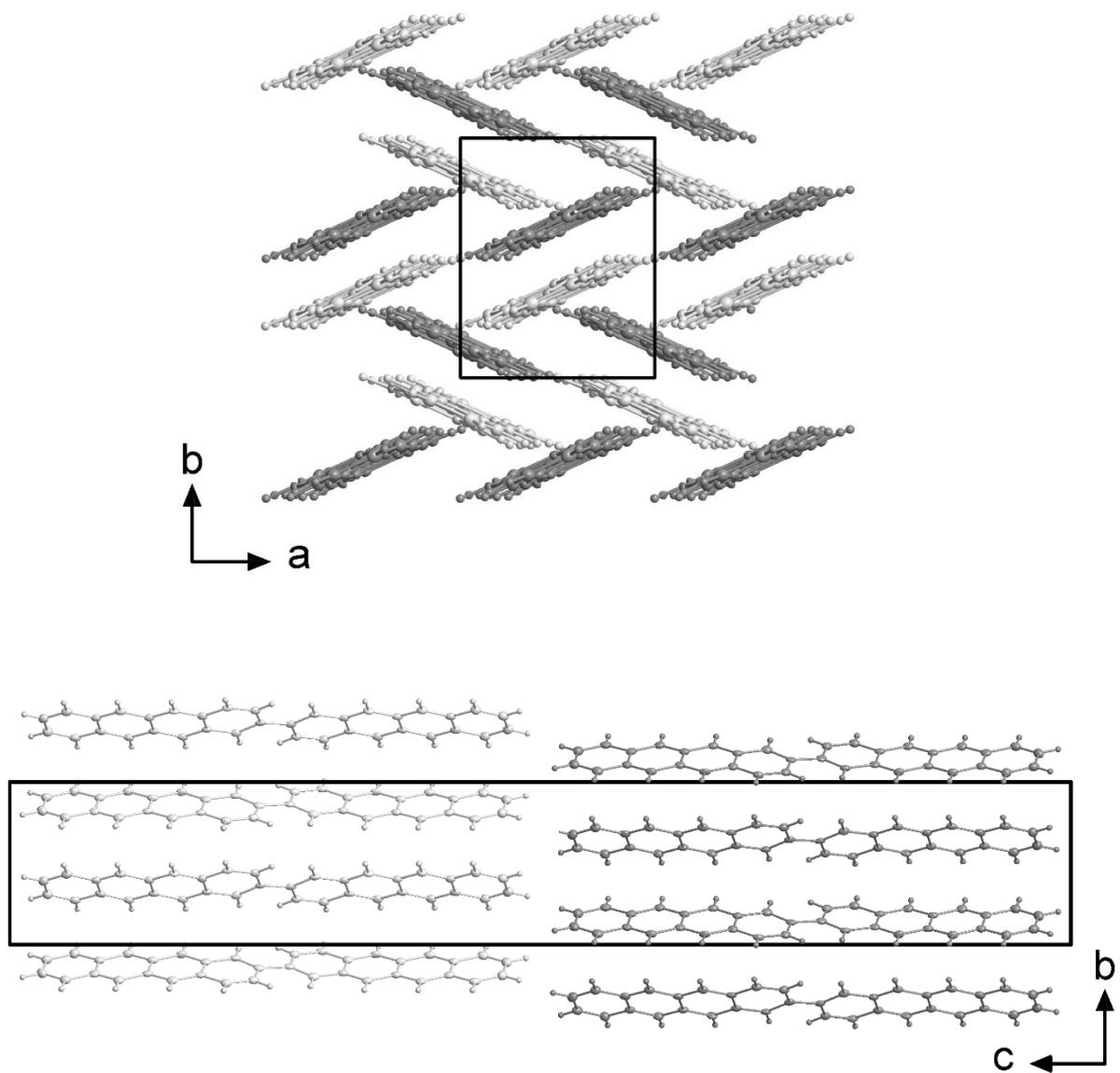


Abb. 3.12: Kristallstruktur des 2,2'-Ditetracens (97) und eingezeichnete Elementarzelle mit Blick auf die *ab*-Ebene (oben) und die *bc*-Ebene (unten): Das Molekül packt im für Acene typischen herringbone-Motiv mit einem Winkel von 40.3° .

3.1.3 Spektroskopische Untersuchungen und theoretische Betrachtungen des 2,2'-Ditetracens

Weitergehende Untersuchungen der optischen Eigenschaften des 2,2'-Ditetracens (**97**) im Festkörper und des Einzelmoleküls im Vergleich mit den Eigenschaften des Tetracens, sowie Untersuchungen der angeregten Zustände wurden von U. Müller (AK Pflaum, Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) durchgeführt. Hierbei wurden vor allem die angeregten Zustände des Moleküls **97** über Photolumineszenzmessungen charakterisiert und das Dimer im Hinblick auf seine Effizienz im *SF*-Prozess eingeordnet.

Um die Eigenschaften des Tetracens (**17**) und seiner Dimers **97** zu vergleichen, wurden zuerst spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Molekülen durchgeführt. Hierfür wurden **17** und **97** in so geringer Konzentration in eine kristalline Anthracen-Matrix eingebracht, dass die Aufnahme von Photolumineszenz (PL)-Spektren einzelner Tetracen- bzw. Ditetracen-Moleküle möglich war. Durch die Anregung mit einem 405 nm cw-Laser wurde sichergestellt, dass nur **17** und **97**, nicht aber die transparente Anthracen-Matrix angeregt wurde. Die beiden Emissionsspektren der Einzelmolekülspektroskopie sind in Abb. 3.13 gezeigt.

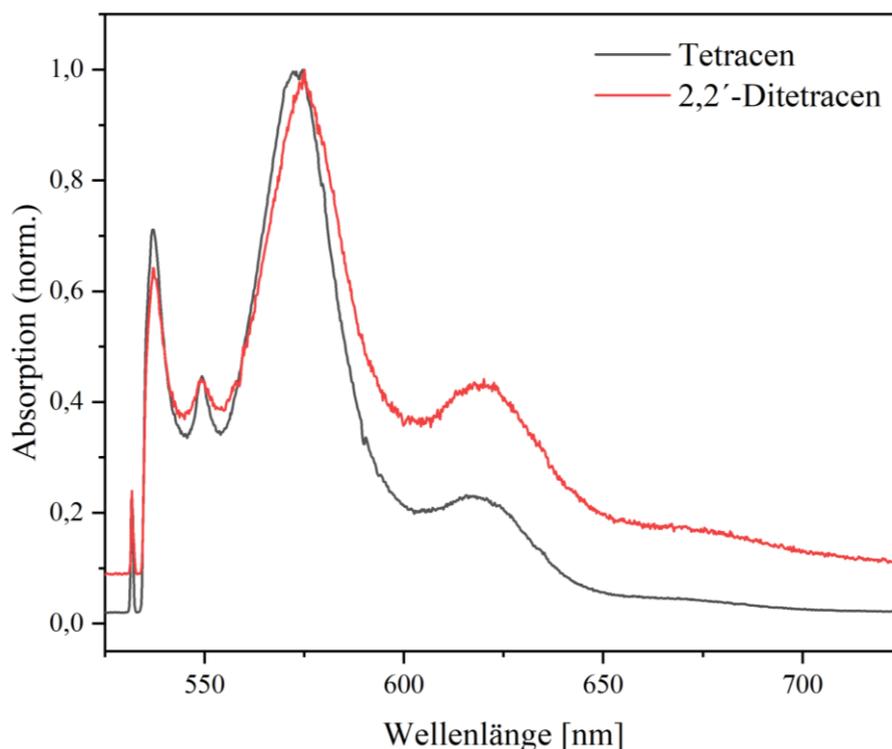


Abb. 3.13: Einzelmolekül-PL-Spektren von 2,2'-Ditetracen (**97**) und Tetracen (**17**) in einer kristallinen Anthracen-Matrix.

In den aufgenommenen Spektren sind jeweils vier Banden mit Maxima bei 620 nm, 580 nm, 550 nm und 535 nm zusehen, die sich in ihrer Intensität geringfügig unterscheiden. Die Abwesenheit einer spektralen Verschiebung in den Emissionsspektren von **97** und **17** deuten darauf hin, dass die beiden Chromophoreinheiten trotz der kovalenten Verbindung in **97** ihre spektroskopischen Eigenschaften beibehalten. Dies lässt darauf schließen, dass keine elektronische Kopplung zwischen den beiden Tetracenen besteht und sich die beiden Einheiten wie zwei getrennte Moleküle verhalten.

Eine Veränderung im optischen Verhalten ergibt sich jedoch, wenn beide Materialien als Festkörper mit großer Fernordnung vorliegen. Die Emissionsspektren der Einkristalle von **97** und **17** sind in Abb. 3.14 gezeigt.

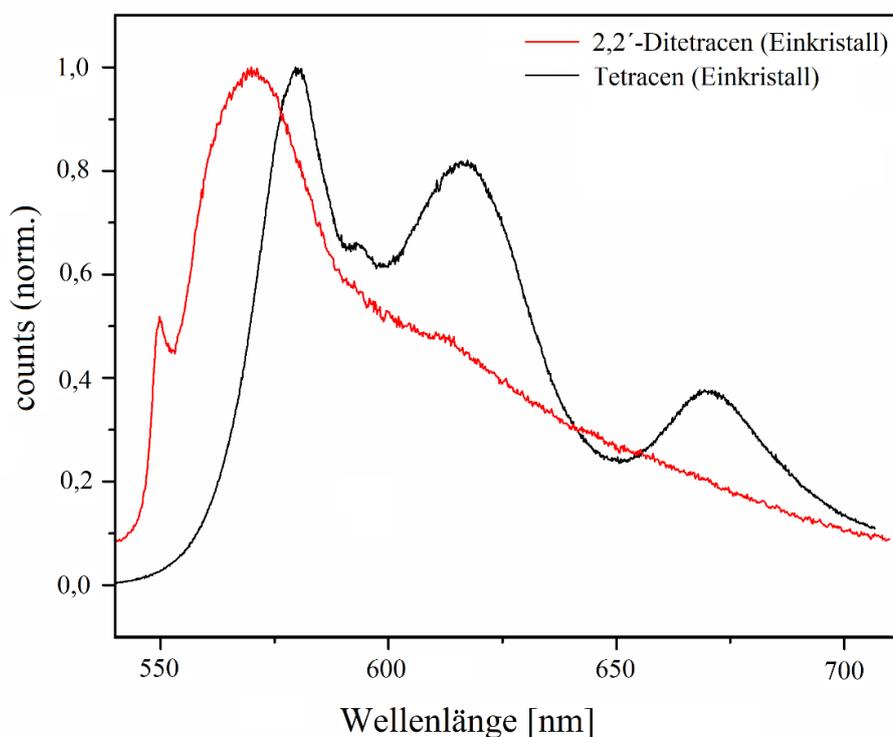


Abb. 3.14: Emissionsspektren des 2,2'-Ditetracen-Einkristalls (**97**) und des Tetracen-Einkristalls (**17**).

Auffällig ist vor allem die deutliche Rotverschiebung der Emission der Einkristalle im Vergleich zur Emission der Einzelmoleküle: Diese liegt für Tetracen (**17**) bei 200 meV, ist aber für Ditetracen (**97**) mit 350 meV deutlich größer. Abgesehen davon weist die Fluoreszenzlebensdauer der Ditetracen-Einkristalle (**97**) im Gegensatz zu Tetracen-Einkristallen (**17**) keine langlebige Komponente auf, die normalerweise auf einen stattfindenden *singlet fission*-Prozess hinweist.

Diese Beobachtungen konnten durch zugehörige theoretische Berechnungen erklärt werden, die von M. Deutsch (AK Engels, Institut für physikalische und theoretische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt wurden. Die Berechnungen zeigen, dass die Energie des angeregten S_1 -Zustandes im Ditetracen-Einkristall so weit abgesenkt ist, dass das Energiekriterium für die Singulett-Spaltung, $E(S_1) \geq 2E(T_1)$, nicht mehr erfüllt ist.

Das Fehlen dieses Verlustkanals hat enorme Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Materials. So zeigt **97** eine deutlich verbesserte Photolumineszenz-Quantenausbeute. Die Lumineszenzintensität von Ditetracen (**97**) liegt vor allem bei kryogenen Temperaturen um mehr als eine Größenordnung höher als die des Tetracens (**17**). Diese Eigenschaft kann zum Beispiel in der Entwicklung von organischen Feststofflaser (*solid-state organic lasers*) und organischen licht-emittierenden Dioden (*organic light-emitting diodes, OLEDs*) eingesetzt werden, in denen *singlet-fission* als nicht-strahlender Zerfallsprozess normalerweise kontraproduktiv ist.

Die detaillierten Ergebnisse dieser Zusammenarbeit sind bereits publiziert.^[219]

3.1.4 Festkörper-NMR des 2,2'-Ditetracens

Die Festkörper-NMR-Messungen von **97** und die zugehörigen theoretischen Betrachtungen wurden von S. Scheidel (AK Pöpler, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt.

3.1.4.1 Theoretische Berechnung der NMR-Parameter

Für die quantenchemischen Untersuchungen von 2,2'-Ditetracen (**97**) wurde die in Kapitel 3.1.2 diskutierte Kristallstruktur (CCDC-ID: 1885507) verwendet.^[219] Alle Berechnungen wurden mit dem CASTEP-Programmpaket (Academic Release Version 17.2)^[220] unter Verwendung des GIPAW^[221-222] (*Gauge including projector augmented waves*) Ansatzes durchgeführt. Für alle Berechnungen wurde das PBE-Funktional mit einer *Cut-Off*-Energie von 900 eV für den *plane-wave*-Basissatz und zwei *k-points* verwendet. Die Berechnungen wurden einmal ohne Dispersionskorrektur und einmal mit Dispersionskorrektur unter Verwendung des semiempirischen Schemas von Tkatchenko-Scheffler^[223] zur Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkungen im System durchgeführt. Vor der Berechnung der NMR-Kernabschirmungen fand eine Geometrieoptimierung ausgehend von der Kristallstruktur statt. Die erhaltenen NMR-Kernabschirmungen σ wurden gemäß Gleichung (I) berechnet. Die zur Kalibrierung verwendeten Referenzabschirmungen σ_{ref}^{13C} und σ_{ref}^{1H} wurden zuvor für den Wirkstoff Ezetimib bei 171.0 ppm und 30.5 ppm genau bestimmt.

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma \quad (1)$$

Die resultierenden chemischen Verschiebungen für die asymmetrische Einheit der Berechnungen mit und ohne Dispersionskorrektur sind in Kapitel 6.3 aufgelistet. Die absoluten Unterschiede zwischen den erhaltenen chemischen Verschiebungen im NMR mit und ohne Dispersionskorrektur ($|\delta^{Disp} - \delta^{woDisp}|$) sind recht gering. Die größte Abweichung der chemischen Verschiebung im ¹H-NMR beträgt 0.0440 ppm, während der Unterschied für die chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR 0.3536 ppm beträgt. Daher wurden für weitere Überlegungen und Auswertungen nur Berechnungen mit Dispersionskorrektur verwendet.

Um die Auswirkungen der Kristallpackung auf die chemische Verschiebung zu untersuchen, wurden Einzelmolekülrechnungen für das Ditetracen (**97**) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein einzelnes Molekül in einer Einheitszelle platziert. Um die NMR-Kernabschirmung des Moleküls im Vakuum zu imitieren, wurden die Kanten der Einheitszelle um je 10 Å

erweitert und somit alle intermolekularen Wechselwirkungen ausgeschlossen. Zur Berechnung der NMR-Parameter des Einzelmoleküls wurden ansonsten die gleichen Kenngrößen wie bei der Berechnung der Parameter der Kristallstruktur verwendet. Die Unterschiede der chemischen Verschiebung im NMR im einzelnen Molekül im Vergleich zum Kristall wurden entsprechend der Gleichung (II) berechnet und die Ergebnisse sind in Abb. 3.15 grafisch dargestellt.

$$\delta_{cryst-mol} = \delta_{cryst} - \delta_{mol} = (\sigma_{ref} - \sigma_{cryst}) - (\sigma_{ref} - \sigma_{mol}) = \sigma_{mol} - \sigma_{cryst} \quad (2)$$

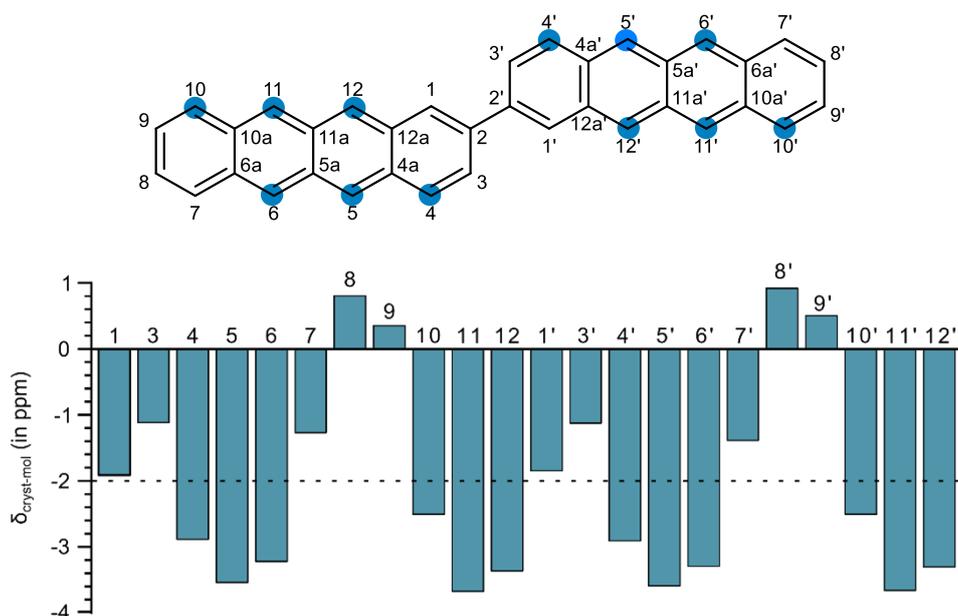


Abb. 3.15: Überblick über die Veränderungen in den berechneten chemischen Verschiebungen eines einzelnen 2,2'-Ditetracenmoleküls (97) im Vergleich zum Einkristall. Die Kohlenstoffatome mit Protonen, deren negative Verschiebungsdifferenz größer als 2 ppm (gestrichelte Linie) ist, sind in der Strukturformel blau markiert.

Stark positive Werte der chemischen Verschiebung $\delta_{cryst-mol}$ im $^1\text{H-NMR}$ deuten Wasserstoffbrückenbindungen an, während stark negative Werte Anzeichen für π - π - oder ähnliche Wechselwirkungen sind. Auffällig sind hier, im Vergleich mit den anderen Protonen, die leicht positiven Werte für H-8/H-9 und H-8'/H-9', die aber durch genauere Betrachtung der Kristallstruktur erklärt werden können. Diese Protonen an den äußeren Kanten des Moleküls sind im Gegensatz zu den restlichen Protonen keiner planaren Seite eines aromatischen Systems zugewandt und werden daher nicht abgeschirmt.

3.1.4.2 Festkörper-NMR-Messungen

Es wurden mehrere 1D- und 2D-NMR-Spektren von **97** aufgenommen, die in Abb. 3.16 und 3.17 gezeigt sind. Zusätzlich zu einem normalen ^1H MAS NMR Spektrum wurde ein ^1H Double Quantum (DQ)-NMR Spektrum aufgenommen, in dem ein Abfall der Signalintensität für die beweglicheren Bereiche des 2,2'-Ditetracens (**97**) erwartet wurde, da die DQ-Übergänge in diesen Abschnitten weniger effektiv stattfinden können. Für die abgebildeten Spektren wurden die Intensitäten der Signalmaxima angeglichen. Wie in Abb. 3.14b zu sehen, zeigt kein Bereich des Moleküls eine erhöhte Flexibilität. Gleichzeitig kann durch das ^1H -DQ-Spektrum auch die Anwesenheit von Lösungsmittel in der Probe ausgeschlossen werden, da auch dessen Beweglichkeit in einem Abfall der Signalintensität resultieren würde. Diese Beobachtungen stimmen mit den Schlussfolgerungen aus dem ebenfalls aufgenommenen ^{13}C Direct Excitation (DE) MAS NMR-Spektrum mit einer kurzen Wartezeit zwischen den Scans von 0.8 Sekunden (nicht gezeigt) überein. Da die flexiblen Bereiche eines Moleküls und Lösungsmittelmoleküle eine kürzere Relaxationszeit T_1 aufweisen, wurde dieses Experiment als "Mobilitätsfilter" verwendet, da nur genau diese Bereiche oder Moleküle zu sehen wären.

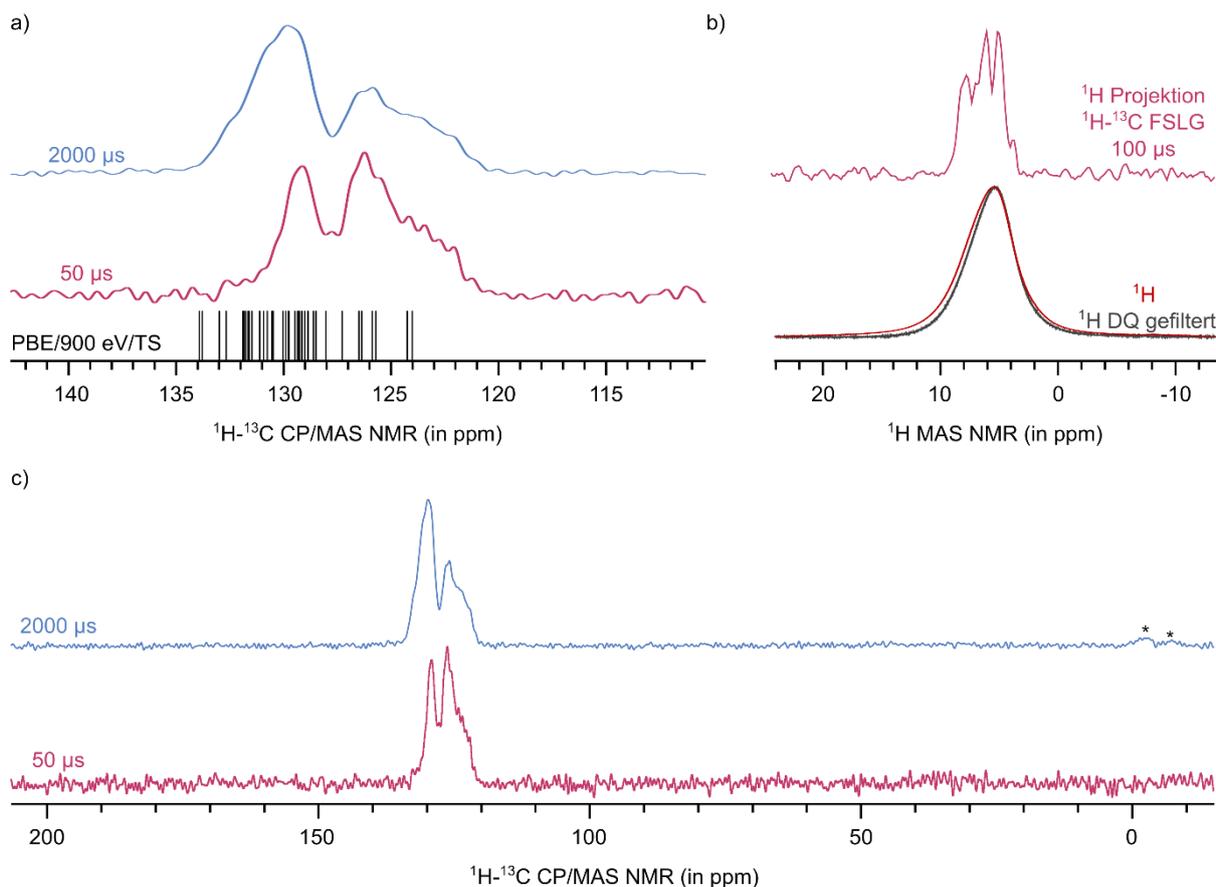


Abb. 3.16: a) und c) Übersicht über die ^1H - ^{13}C CP/MAS NMR-Spektren von 2,2'-Ditetracen (97), aufgenommen mit Kontaktzeiten von 50 μs (rosa) und 2000 μs (blau). In (a) werden die berechneten chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR als schwarze Balken dargestellt. b) Überblick über das ^1H -MAS-NMR-Spektrum (rot) und ein ^1H -DQ-gefiltertes MAS-NMR-Experiment (grau) sowie die ^1H -Projektion eines ^1H - ^{13}C -FSLG-HETCOR/MAS-NMR-Experiments.

Zur Unterscheidung von tertiären und quartären Kohlenstoffatomen wurden ^1H - ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren mit unterschiedlichen Kontaktzeiten aufgenommen (Abb. 3.16 a und b). Für eine kurze Kontaktzeit von 50 μs können nur Signale von Kohlenstoffatomen, die direkt an ein Proton gebunden sind, beobachtet werden, während für die längere Kontaktzeit von 2000 μs Signale von allen Kohlenstoffen zu sehen sind. Beim Vergleich der gemessenen Spektren mit den vorher berechneten Werten der Kohlenstoffatome zeigt sich, dass weder deren chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR, noch die relative Lage zueinander übereinstimmt. Dies führt zu der Annahme, dass die Struktur der Moleküle des 2,2'-Ditetracens (97) in Pulverform von der Struktur der Moleküle im Einkristall abweicht.

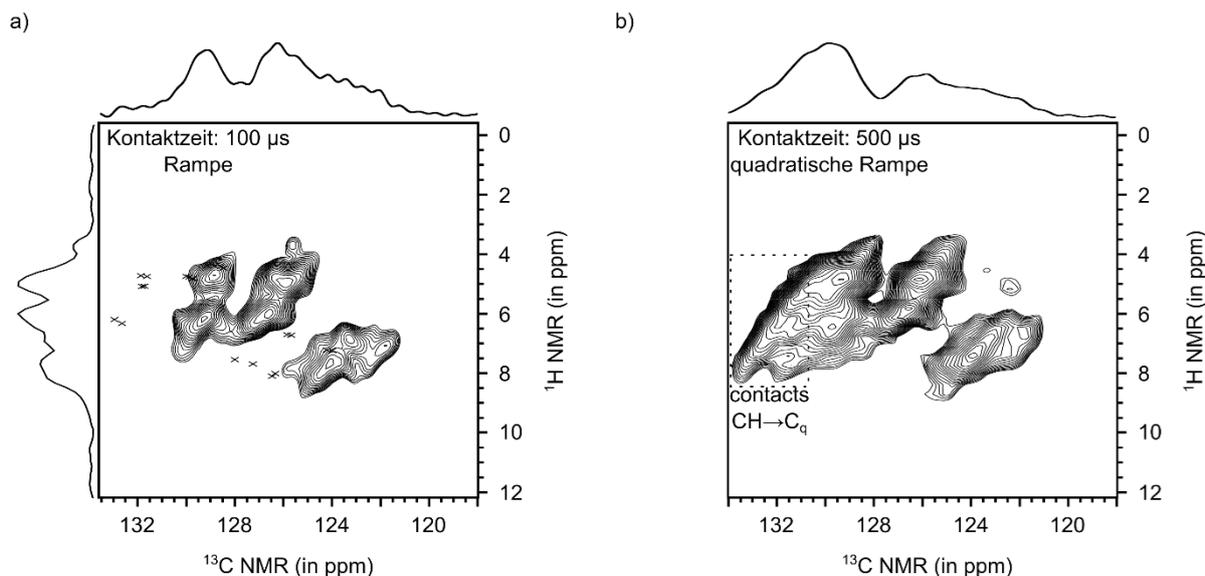


Abb 3.17: Überblick über die ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR/MAS NMR-Spektren des 2,2'-Ditetracens (**97**). Für das ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR/MAS NMR Spektrum in (a) wurde eine kurze Kontaktzeit von $100\ \mu\text{s}$ gewählt, so dass nur Kontakte von Protonen mit direkt gebundenen Kohlenstoffen sichtbar sind, während in (b) aufgrund einer längeren Kontaktzeit von $500\ \mu\text{s}$ auch Kontakte zu quartären Kohlenstoffen beobachtet werden können. Die schwarzen Kreuze stellen die berechneten ^1H - ^{13}C -Kontakte für einen Kontaktabstand von $1.5\ \text{\AA}$ dar.

Für eine detailliertere Charakterisierung wurden ^1H - ^{13}C FLSG HETCOR/MAS NMR-Spektren mit unterschiedlichen Kontaktzeiten aufgenommen (Abb. 3.17). Für eine kurze Kontaktzeit können, wie bereits vorher in den ^1H - ^{13}C CP/MAS NMR-Spektren, nur direkt gebundene Protonen beobachtet werden. Durch die eingesetzte LG (*Lee Goldberg*)-Entkopplung erreicht man in der indirekten Dimension eine deutlich bessere Auflösung gegenüber dem normalen 1D ^1H MAS NMR-Spektrum. Zur Verdeutlichung dieses Effekts ist die indirekte Dimension des ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR/MAS NMR-Spektrums mit einer kurzen Kontaktzeit von $100\ \mu\text{s}$ und das ^1H MAS NMR-Spektrum in Abb. 3.14b gemeinsam gezeigt.

In Abb. 3.15 sind weiterhin die berechneten Kontakte für kurze Kontaktzeiten als schwarze Kreuze gezeigt. Dafür wurde der Abstand der ^{13}C -Kerne und der ^1H -Kerne über die VisualNMR-Routine berechnet und nur die Kontakte abgebildet, die einen Abstand von gleich oder kleiner als $1.5\ \text{\AA}$ aufweisen. Analog zu den berechneten chemischen Verschiebungen für ^{13}C in Abb. 3.14, weichen auch hier berechneten chemischen Verschiebungen von den experimentellen Daten ab. Dies deutet wieder auf eine andere Struktur des 2,2'-Ditetracens (**97**) im untersuchten Pulver im Vergleich zur bekannten Struktur des Einkristalls hin. Aufgrund dessen wurde ein XRPD-Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit einem simulierten

Diffraktogramm (simuliert mit Mercury 2020.1 (Build 280197)^[224-225]) der Kristallstruktur aus Kap. 3.1.2 verglichen. Beide Diffraktogramme sind in Abb. 3.18 zu sehen.

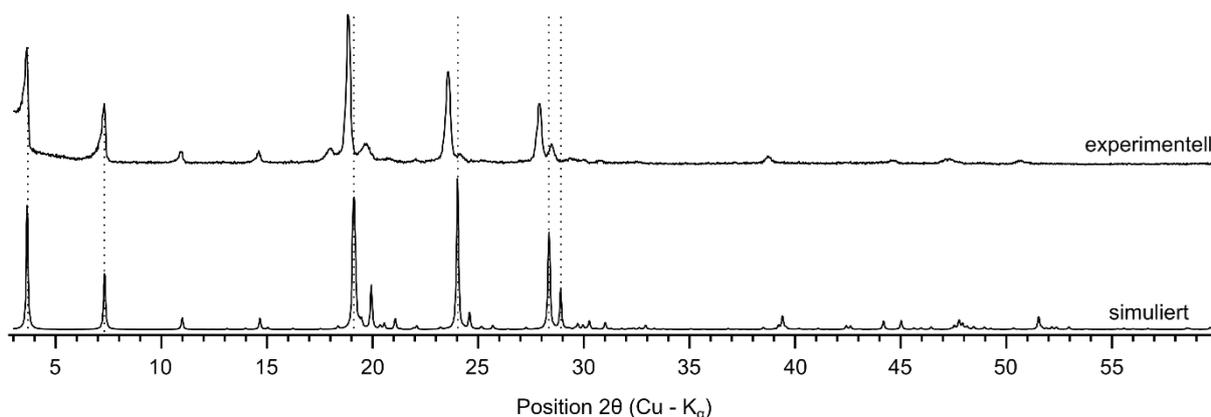


Abb. 3.18: Simulierte und experimentelle XRPD-Diffraktogramme des 2,2'-Ditetracens (**97**). Das experimentelle XRPD-Diffraktogramm wurde von $3\ 2\theta - 60\ 2\theta$ unter Verwendung der Bragg-Brentano-Geometrie, einer Spaltbreite von 1.2 mm, 2175 Schritten mit einer Belichtungszeit von 0.25 s pro Schritt gemessen.

Vergleicht man die Positionen der Signale (für einige Signale in Abb. 3.18 durch gestrichelte Linien angezeigt), so zeigt sich, dass bei kleinen Werten von 2θ experimentelle und simulierte Daten konsistent sind, während bei größeren Werten einige Signale verschoben auftreten. Damit kann die vorgeschlagene Erklärung für die abweichenden berechneten chemischen Verschiebungen im NMR, nämlich eine andere molekulare Packung in der Einheitszelle im Vergleich zur Struktur im Einkristall, weiter untermauert werden.

3.2 Synthese und Charakterisierung des 5,6,11,12-Tetramethyltetracens

Für Untersuchungen über den Einfluss von elektronenschiebenden Substituenten auf die Eigenschaften des Tetracen-Grundgerüsts sollen mehrere Tetracenderivate synthetisiert werden. Hierfür soll zunächst die Synthese des 5,6,11,12-Tetrachlortetracens (**47**) nach Yagodkin *et al.* reproduziert werden und dieses anschließend als Ausgangssubstanz in verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.^[139, 226] Die Syntheseroute zu **47** ist in Abb. 3.19 schematisch dargestellt.

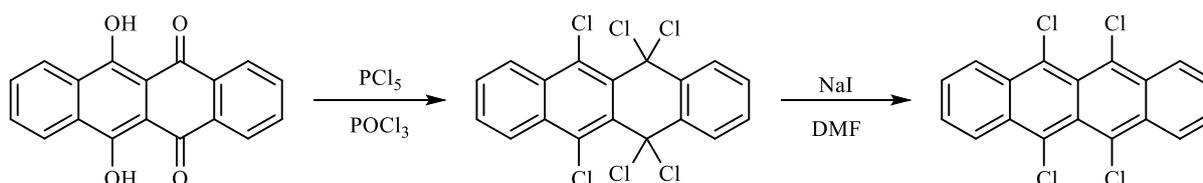
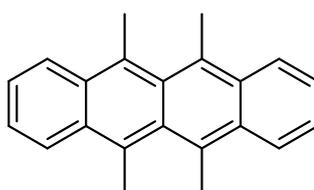


Abb. 3.19: Syntheseroute zur Herstellung von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) nach Yagodkin *et al.*^[139, 226]

Als einfachstes Modell der alkylsubstituierten Tetracene wurde das 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) hergestellt und im Anschluss untersucht, um Einblicke in die direkten Auswirkungen der Methylreste auf die elektronischen Effekte zu erlangen. **100** wurde bereits im Jahr 2010 über eine Kumada-Corriu-Kreuzkupplung aus 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) von Yagodkin *et al.* synthetisiert, es fand aber bisher keine Untersuchung der Eigenschaften des Moleküls statt.^[226]



100

Abb. 3.20: Strukturen des Zielmoleküls 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**)

3.2.1 Synthese von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen

Die erste Stufe zur Herstellung des 5,6,11,12-Tetrachlortetracens (**47**) ist die Synthese des 6,11-Dihydroxy-5,12-tetracendions (**46**), welches bereits Keto- und Hydroxyfunktionen an den für den weiteren Syntheseverlauf benötigten Positionen besitzt. Für die Darstellung von **46** sind mehrere Möglichkeiten in der Literatur zu finden, wovon sich zwei bewährt haben.

Zum einen kann aus 1,4-Naphthalindiol (**128**) und Phthalsäuredichlorid (**129**) durch eine doppelte Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminium(III)chlorid als Lewisäure nach der Vorschrift von Yagodkin *et al.*^[139] das chinoide System **46** aufgebaut werden. Dazu wurde eine Suspension der beiden Edukte **128** und **129** möglichst langsam zu einer Lösung aus Aluminium(III)chlorid in Nitrobenzol getropft und anschließend für mehrere Stunden erhitzt. Die erkaltete leuchtend violette Reaktionsmischung wurde in konzentrierte Salzsäure gegeben, der entstandene schlammartige, tiefrote Niederschlag abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure und Aceton gewaschen. Der Reaktionsmechanismus der zweiten Synthesemethode ist ähnlich, es wurde aber anstatt des Säurechlorids Phthalsäureanhydrid (**130**) und B₂O₃ als Lewis-Säure verwendet. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel in einer Schmelze durchgeführt. Die Ausbeuten beider Reaktionen waren ähnlich und liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.^[139, 227] Aufgrund der leichteren Aufreinigung wurde die zweite Methode bevorzugt durchgeführt.

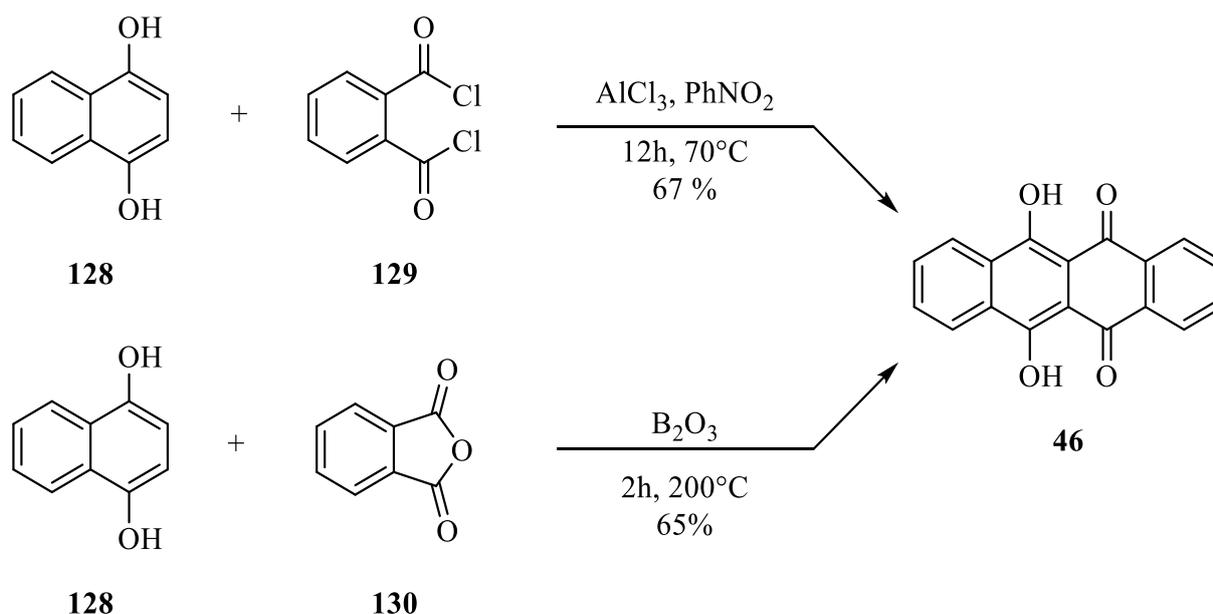


Abb. 3.21: Synthese zur Darstellung von 6,11-Dihydroxy-5,12-tetracendion (**46**).

Die vollständige Chlorierung wurde mit Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid durchgeführt und lieferte das sechsfach chlorierte 5,5,6,11,12,12-Hexachlor-5,12-dihydrotetracen (**131**). Hierbei wurden alle vorhandenen Sauerstofffunktionen des 6,11-Dihydroxy-5,12-tetracendions (**46**) durch Chloratome ausgetauscht. Da durch die Chlorierung das ausgedehnte aromatische Gerüst von **46** zerstört wird, lässt sich der Reaktionsverlauf gut durch eine Farbänderung der Reaktionsmischung von leuchtend rot zu gelb verfolgen. Im ¹H-

NMR-Spektrum sind, aufgrund der verlorenen Spiegelebene im Vergleich zu **46**, die aromatischen Protonen in vier Multipletts aufgespalten. Die Ausbeute wurde in der Literatur mit 84 %^[139] angegeben und lag mit einer erreichten Ausbeute von 71 % in einer ähnlichen Größenordnung. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des geminalen Dichlorids ist eine trockene Lagerung oder die schnelle Umsetzung der Verbindung **131** unbedingt nötig.

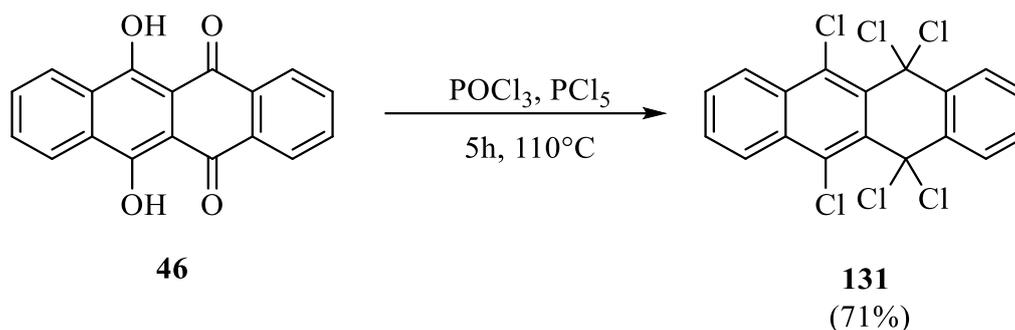


Abb. 3.22: Chlorierung von **46** zum 5,5,6,11,12,12-Hexachlor-5,12-dihydro-1,4-benzophenon (**131**).

5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) kann anschließend mittels Abspaltung zweier geminaler Chloratome durch die Umsetzung von **131** mit Natriumiodid in trockenem Dimethylformamid erhalten werden. Der Reaktionsverlauf konnte auch hier aufgrund der Vergrößerung des aromatischen Systems, gut über den Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach dunkelviolett beobachtet werden. Die Ausbeute war mit 90 % höher als die Literatursausbeute von 79 %^[139]. Aufgrund der Licht- und Sauerstoffsensibilität des erhaltenen Produkts sollte **47** möglichst unter Licht- und Luftausschluss gelagert werden.



Abb. 3.23: Dechlorierung von **131** zur Synthese von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**).

Das erhaltene Produkt **47** kann anschließend für unterschiedlichen Kreuzkupplungsreaktionen zur Synthese verschiedener Tetracenderivate eingesetzt werden.

3.2.2 Synthese von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen

Die Synthese des 5,6,11,12-Tetramethyltetracens (**100**) wurde bereits im Jahr 2010 von Yagodkin *et al.* im Rahmen einer Methodenentwicklung zur Kumada-Corriu-Kupplung von mehrfach chlorierten Acenen mit verschiedenen Grignard-Reagenzien veröffentlicht.^[226] Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls, um die Auswirkungen von Alkylsubstituenten zu bestimmen, fanden bisher aber nicht statt. Die Herstellung erfolgte, ausgehend von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**), mit Methylmagnesiumbromid über eine Kreuzkupplung mit PEPPSI-*i*Pr als Katalysator.

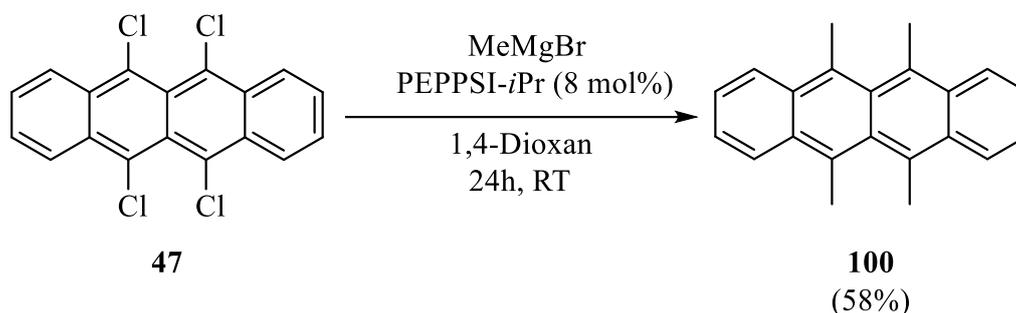


Abb. 3.24: Synthese von **100** in einer Kumada-Corriu-Kupplung nach der Vorschrift von Yagodkin *et al.*^[226]

Wichtig in der Reaktionsdurchführung war, wie bei allen Tetracenen, dass die Reaktionslösung zu jeder Zeit möglichst vor Lichteinwirkungen geschützt wurde. Die violetten Nadeln des Produkts konnten nach 24 Stunden bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 58 % isoliert werden. Durch Lösen des Produkts **100** in nicht entsäuertem Deutero-Chloroform fand innerhalb von Minuten eine vollständige Entfärbung der vorher leuchtend roten Lösung statt. Als Ursache wurde die säurekatalysierte Tautomerie von **100** zu 5,6,11-Trimethyl-12-methylen-5,12-dihydrotetracen (**132**) identifiziert, die bereits bei ähnlichen methylsubstituierten Acenen beobachtet wurde.^[228-230]

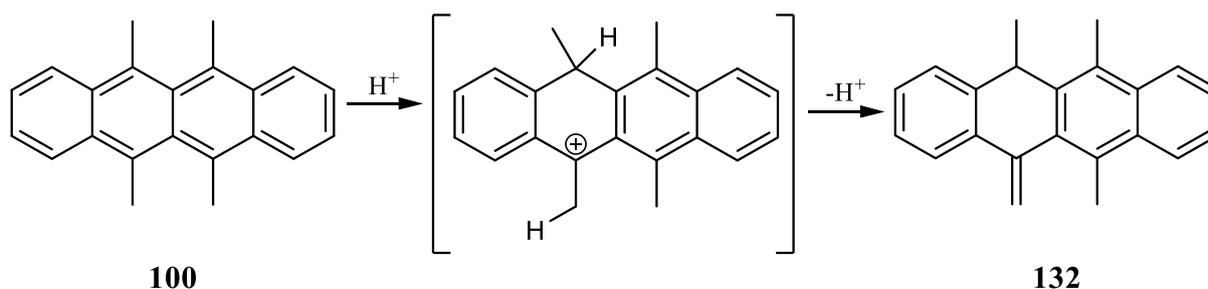


Abb. 3.25: Säurekatalysierte Tautomerie von **100** zu **132**.

Zusätzlich zu der optischen Veränderung des Moleküls von leuchtend rot zu farblos, die sich durch die Auflösung des aromatischen Systems ergibt, lassen sich die Isomere im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig voneinander unterscheiden. Für das 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) werden aufgrund der insgesamt drei Spiegelebenen des Moleküls im Spektrum insgesamt nur drei Signale beobachtet: Bei einer chemischen Verschiebung von 8.15 ppm und 7.40 ppm sind die Multipletts der Alkylprotonen zu sehen, das Singulett der vier Methylgruppen liegt bei 3.13 ppm. Die Aufspaltung der Protonensignale im aromatischen Bereich ist für das Isomer **132** deutlich komplexer, da diese hier weder magnetisch noch chemisch äquivalent sind.

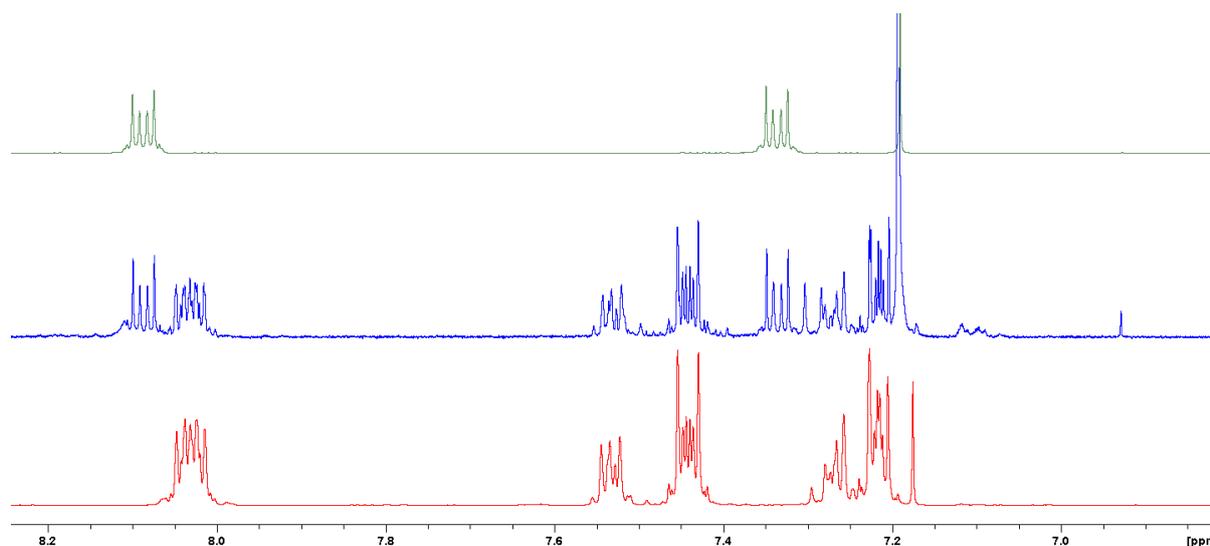


Abb. 3.26: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **100** (oben, grün), **132** (unten, rot) und einer Mischung aus beiden Molekülen während der Umlagerung (mittig, blau).

Auch die Signallagen der Methylgruppen ändern sich: Die beiden Methylgruppen am aromatischen System erscheinen bei 2.83 ppm und 2.70 ppm, während die aliphatische CH_3 -Gruppe zu niedrigeren Frequenzen verschoben als Dublett bei 1.33 ppm zu finden ist. Die beiden Protonen der neu gebildeten CH_2 -Gruppe sind jeweils als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 1.5 Hz im olefinischen Bereich bei 5.80 ppm und 5.34 ppm zu sehen.

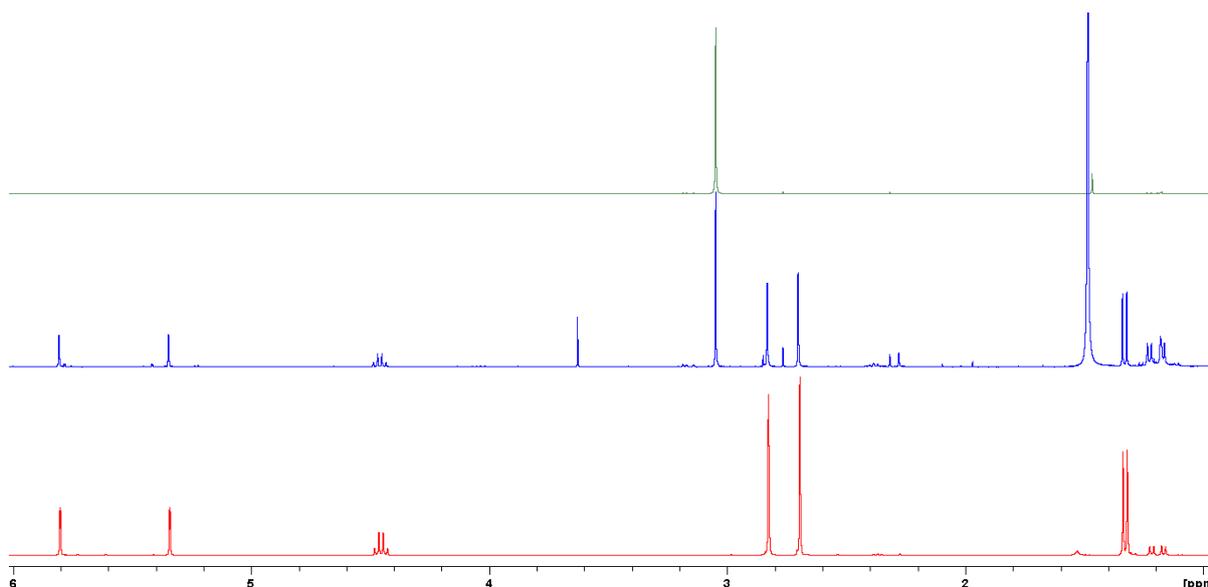


Abb. 3.27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **100** (oben, grün), **132** (unten, rot) und einer Mischung aus beiden Molekülen während der Umlagerung (mittig, blau) im Bereich von 1-6 ppm.

3.2.3 Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen

Zur Charakterisierung der optischen und elektronischen Eigenschaften des Tetracenderivats **100** wurde dieses mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sowie verschiedener UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen untersucht.

Die Cyclovoltammetrie dient zur Betrachtung der Redoxprozesse im Molekül und kann zur Bestimmung der energetischen Lage des HOMO und des LUMO eingesetzt werden. Durch die angelegte Spannung werden diese Oxidations- und Reduktionsprozesse bei entsprechenden Potentialen in Gang gesetzt. Aus der Oxidation lassen sich Erkenntnisse gemäß der Gleichung (3) über das HOMO, aus der Reduktion über das LUMO gewinnen.^[231-232]

$$E_{\text{HOMO,LUMO}} = -4.8 + (E_{1/2}^{\text{Fc}} - E_{\text{ox,red}}^{\text{onset}}) \quad (3)$$

$E_{1/2}^{\text{Fc}}$ ist hierbei das Halbstufenpotential der Ferrocen-Referenz gegen $\text{Ag}(0)/\text{Ag}^+$, welches bei 0.2585 eV gemessen wurde. $E_{\text{ox,red}}^{\text{onset}}$ ist das *onset*-Potential für die Oxidation oder Reduktion gegen $\text{Ag}(0)/\text{Ag}^+$. Die HOMO/LUMO-Energien von **100** wurden auf der Basis des bekannten Energieniveaus der internen Ferrocen-Referenz (4.8 eV unterhalb des Vakuumniveaus) berechnet.^[232] Der HOMO-LUMO-Abstand ergibt sich anschließend über Gleichung (4).

$$\Delta E_{HOMO,LUMO} = |E_{HOMO} - E_{LUMO}| \quad (4)$$

Die Cyclovoltammetrie-Messung von **100** wurde in Dichlormethan (Leitsalz 0.1 M NBu₄PF₆) bei einer Temperatur von 298 K mit Platin als Arbeits- und Gegenelektrode und Ag/AgNO₃ als Referenzelektrode bei einer Messgeschwindigkeit von 50 mVs⁻¹ durchgeführt. Aus dem Cyclovoltammogramm ergeben sich zwei reversible Oxidationen bei 0.53 eV und 1.20 eV und eine nicht-reversible Reduktion bei -1.92 eV. Die Werte für $E_{ox}^{onset} = 0.36 \text{ eV}$ und $E_{red}^{onset} = -1.74 \text{ eV}$ wurden grafisch ermittelt und sind in Abb. 3.28 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Aus den Gleichungen (3) und (4) ergeben sich für $E_{HOMO} = -4.90 \text{ eV}$ und $E_{LUMO} = -2.80 \text{ eV}$ mit einem Abstand $\Delta E_{HOMO,LUMO} = 2.10 \text{ e}$. Die Unterschiede der energetischen HOMO/LUMO-Lage der untersuchten Tetracenderivate werden in Kapitel 3.6.1 genauer diskutiert.

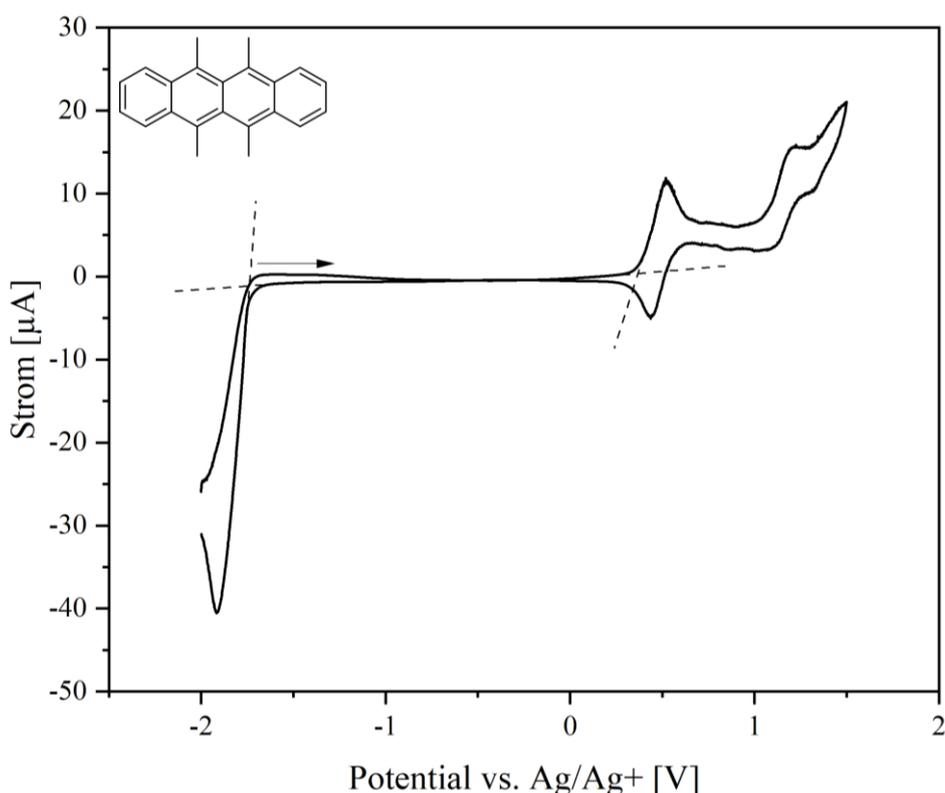


Abb. 3.28: Cyclovoltammogramm von **100** ($c = 1 \text{ mM}$) in CH_2Cl_2 (Leitsalz 0.1 M NBu₄PF₆) bei 298 K und einer Scanrate von 50 mVs⁻¹.

Zur Betrachtung der optischen Eigenschaften wurden zunächst Anregungs- und Emissionsspektren von **100** gemessen. Alle gezeigten Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Chloroform aufgenommen, welches zuvor zur Entsäuerung über neutrales Aluminiumoxid filtriert wurde. Das Absorptionsspektrum von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) zeigt das typische Absorptionmuster der Tetracene mit $\lambda_{max} = 550$ nm, 513 nm und 481 nm. Im Vergleich zum unsubstituierten Tetracen (**17**, $\lambda_{max} = 474$ nm, 445 nm und 419 nm) sind die Banden zu signifikant längeren Wellenlängen verschoben. Dies steht im Einklang mit der Literatur, wonach Alkyl-Substituenten eine bathochrome Verschiebung des Spektrums bewirken, die eigentliche Form aber nicht beeinflussen.^[233] Die intensivsten Banden des Emissionsspektrums liegen bei 574 nm, 611 nm und 662 nm, wobei letztere nur als Schulter im Spektrum erkennbar ist. Aus der Absorptionskante des Anregungsspektrums lässt sich optisch ein HOMO-LUMO-Abstand $\Delta E_{HOMO,LUMO}^{opt}$ von 2.18 eV bestimmen.^[234] In den Spektren in Abb. 3.29 sind jeweils die intensivsten Peaks auf den Wert 1 normiert worden.

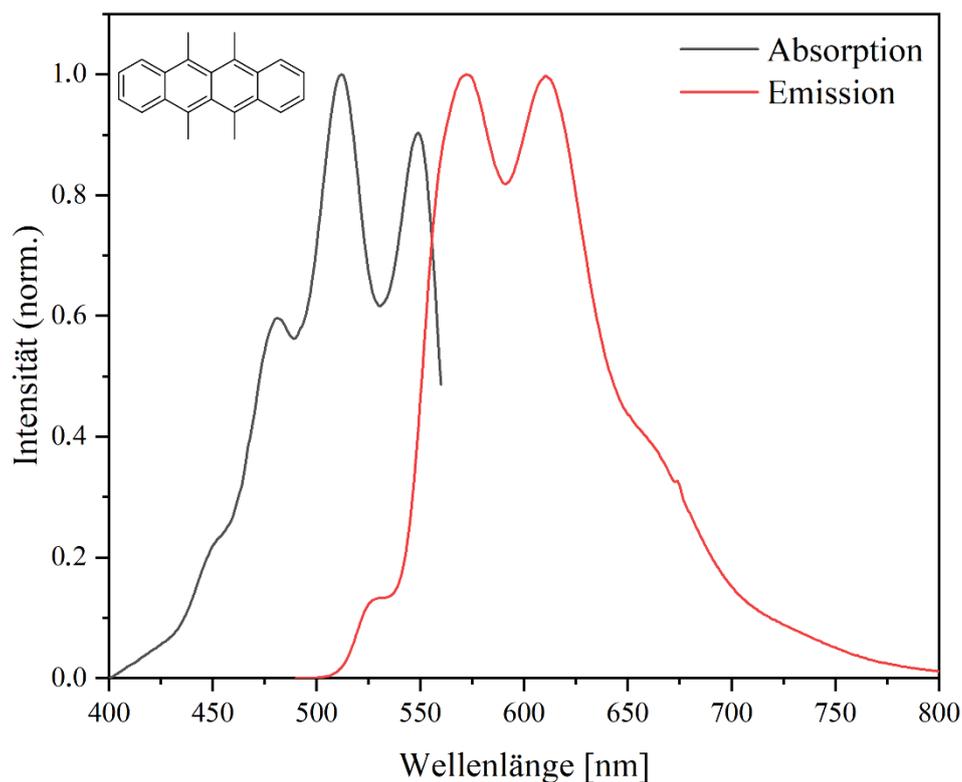


Abb. 3.29: Anregungs- und Emissionsspektrum von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**), die intensivsten Peaks sind auf den Wert 1 normiert.

Zur Untersuchung der Fluoreszenzspektren im Hinblick auf die Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{FL}) wurden die Messungen bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt.

Dabei muss aber beachtet werden, dass bei der Messung von Quantenausbeuten mit einer Ulbrichtschen Kugel das emittierte Licht selbst in optisch dünnen Proben durch Mehrfachreflexionen im Inneren der Kugel wieder absorbiert werden kann und infolgedessen der Korrekturfaktor α für Eigenabsorption in die Berechnung von ϕ_{FL} miteinbezogen werden muss.^[235] Dieser lässt sich, wie in Formel (5) gezeigt, aus der Integration der Flächen der Emissionskurven berechnen, wobei $\int_0^\infty F_{Kugel}(\lambda)d\lambda$ das Integral der Fläche des mit der Ulbricht-Kugel gemessenen Spektrums und $\int_0^\infty F_{90^\circ}(\lambda)d\lambda$ das Integral der Fläche des normalen Emissionsspektrums bezeichnet.

$$\frac{\int_0^\infty F_{Kugel}(\lambda)d\lambda}{\int_0^\infty F_{90^\circ}(\lambda)d\lambda} = 1 - \alpha \quad (5)$$

Die korrigierte Fluoreszenzquantenausbeute ergibt sich nach Bardeen *et al.* anschließend aus folgender Formel (6):^[235]

$$\phi_{korr} = \frac{\phi_{unkorr}}{(1-\alpha)+(\alpha \times \phi_{unkorr})} \quad (6)$$

Die Berechnung der Quantenausbeute erfolgte aus der Mittelung von insgesamt drei Messungen mit unterschiedlichen optischen Dichten (1.0, 0.5 und 0.25) des substituierten Tetracens **100**. Die entsprechenden Emissionskurven für die Berechnung sind in Abb. 3.30, links gezeigt und auf die Intensität des Peaks bei 670 nm normiert. Es ergab sich ein Wert für ϕ_{FL} von 85 %. Vergleicht man diesen Wert für die Fluoreszenzquantenausbeute mit der Quantenausbeute von Tetracen und anderen Tetracenderivaten in Lösung zeigt sich ein durchmisches Gesamtbild ohne erkennbaren Trend. Für Tetracen in Benzol wird in der Literatur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 16 % angegeben, während der Wert für Rubren im gleichen Lösungsmittel bei 98 % liegt.^[236] Insgesamt scheint die ϕ_{FL} von Tetracenen sehr stark mit der Anzahl und der Art der Substituenten zu variieren.^[236-238] Die Fluoreszenzlebensdauer von **100**, gemessen durch zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung, ergab einen biexponentiellen Verlauf mit $\tau_1 = 2.38$ ns und $\tau_2 = 25.2$ ns (Abb. 3.30, rechts).

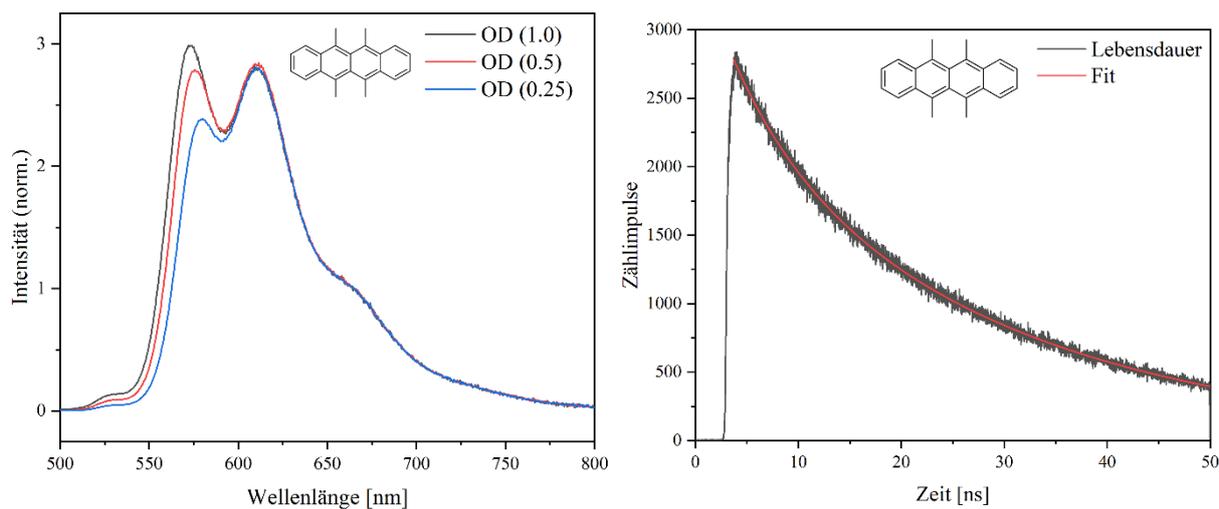


Abb. 3.30: Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung (rechts) und Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen (links) von **100**. Die Fluoreszenzspektren sind auf die Intensität des Peaks bei 670 nm normiert.

Das Tetramethyltetracen (**100**) wurde auf Solvatochromie und die Bildung von Aggregaten untersucht. Für ersteres ergaben sich minimale Verschiebungen der Absorptionsbanden im Bereich von 10 nm in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. So liegt das Maximum für die intensivste Bande in Chloroform bei 513 nm, in *n*-Hexan leicht hypsochrom verschoben bei 506 nm. Eine ausgeprägte Solvatochromie ist aber nicht zu erkennen. In Abb. 3.31 wurde zur Veranschaulichung die intensivste Bande in allen Lösungsmitteln auf 1 normiert.

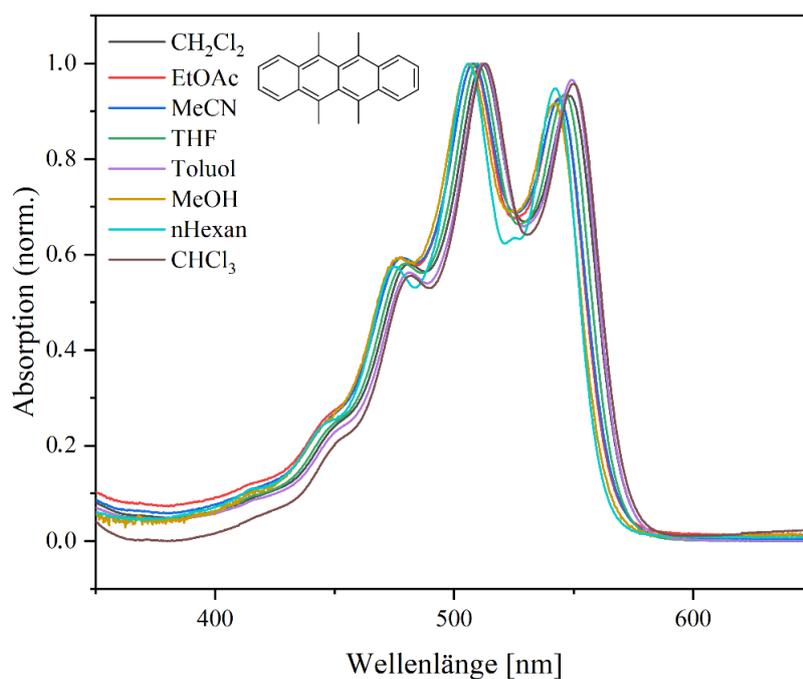


Abb. 3.31: Solvensabhängigkeit der Absorption von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**).

Mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie wurde das Tetracen **100** auf supramolekulare Effekte untersucht. Durch van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen kann es zur Bildung von *H*- und *J*-Aggregaten kommen, was aufgrund unterschiedlicher geometrischer Anordnung der Dipolmomente die elektronischen Übergänge im Vergleich zum Monomer verändert. Dieses Phänomen lässt sich durch Änderungen des Absorptionsverhaltens, z.B. das Auftreten konzentrationsabhängiger bzw. temperaturabhängiger Banden nachweisen. *J*-Aggregate bewirken hierbei eine Verschiebung der Bande in den langwelligeren Bereich (bathochrome Verschiebung), *H*-Aggregate dagegen in den kurzwelligen Bereich (hypsochrome Verschiebung). Da sich aber weder die Intensitäten der Banden zueinander noch die Lage der Banden im Temperaturbereich von 0 °C bis 30 °C änderten und auch in den konzentrationsabhängigen Messungen keine Abweichung festzustellen waren (s. Abb. 3.32), kann die Bildung von Aggregaten in Lösungen des 5,6,11,12-Tetramethyltetracens (**100**) in Chloroform ausgeschlossen werden.

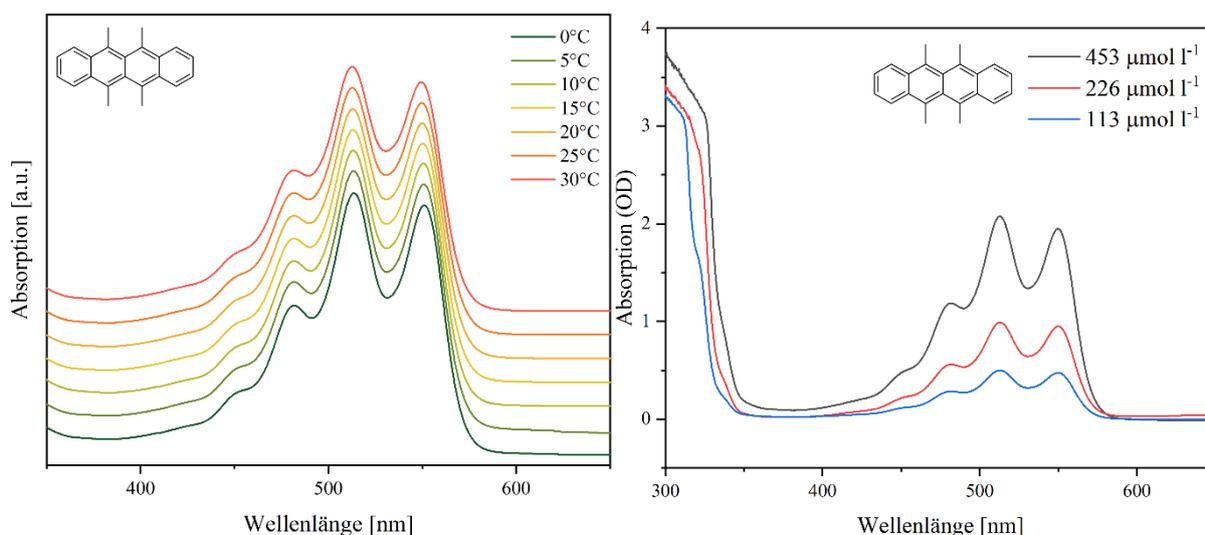


Abb. 3.32: UV/VIS-Spektren von **100** in Chloroform zur Identifikation von *H*- und *J*-Aggregaten: Temperaturabhängig (links) und konzentrationsabhängig (rechts).

3.2.4 Untersuchungen zur Stabilität gegenüber photoinduzierter Degradierung

Zur Untersuchung der Stabilität gegenüber photooxidativer Zersetzung wurde folgender Versuchsaufbau verwendet: In einer lichtundurchlässigen Kammer wurde die Probenlösung in einem Messkolben bzw. einem Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre so platziert, dass der Abstand zu einer sich ebenfalls in der Box befindlichen Tageslichtlampe 15 cm beträgt. Durch die Kammer soll sichergestellt werden, dass die Messung zu jeder Tages- und Jahreszeit

reproduzierbar bleibt und nicht durch die schwankende Intensität einfallenden Tageslichts verfälscht wird. Zu den angegebenen Zeiten wurden 3 mL der Probenlösung entnommen, in eine für die UV/Vis-Spektroskopie geeignete Küvette überführt und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Abnahme der Intensität der Absorptionsbanden, bzw. der Extinktion E_λ ist laut Lambert-Beerschem Gesetz (Gleichung 7) direkt proportional zur Abnahme der Konzentration in der Lösung.

$$OD = E_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_\lambda * c * d \quad (7)$$

Mögliche Zerfallsprodukte weisen weiterhin nicht das typische Absorptionsbandenmuster auf. Die Messungen wurden mit und ohne Sauerstoffeinfluss und jeweils für Tetramethyltetracen (**100**) und Tetracen (**17**) zum Vergleich durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde für alle Messungen Chloroform verwendet, welches durch Aluminiumoxid entsäuert wurde. Im Fall der Untersuchungen ohne Sauerstoffeinfluss wurde das Lösungsmittel vorher durch mehrere Zyklen der „Freeze-Pump-Thaw“-Methode entgast und die Probenlösung unter Stickstoff beleuchtet.

Abbildung 3.33 und 3.34 zeigen die Zerfallskurven von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) und Tetracen (**17**) unter Sauerstoffeinfluss. Hier wird in Anlehnung an die Literatur angenommen, dass als Hauptzerfallsprodukt das entsprechende Endoperoxid beider Moleküle gebildet wird.^[60, 239] Unter Einwirkung von Luftsauerstoff degradiert das Produkt **100** innerhalb sehr kurzer Zeit mit einer Halbwertszeit von 37 Minuten und reagiert damit schneller mit Sauerstoff als das nichtsubstituierte Tetracen (**17**, 50 Minuten). Nach insgesamt 95 Minuten war nur noch ein sehr geringes Restsignal der Absorption vorhanden. Unter sauerstofffreien Bedingungen nimmt die Intensität der Absorptionsbanden von **100** deutlich langsamer ab. Erst nach 12.5 Stunden ist dieses auf die Hälfte abgesunken, während dies bei **17** bereits nach 2 Stunden der Fall war (Abb. 3.35 und 3.36).

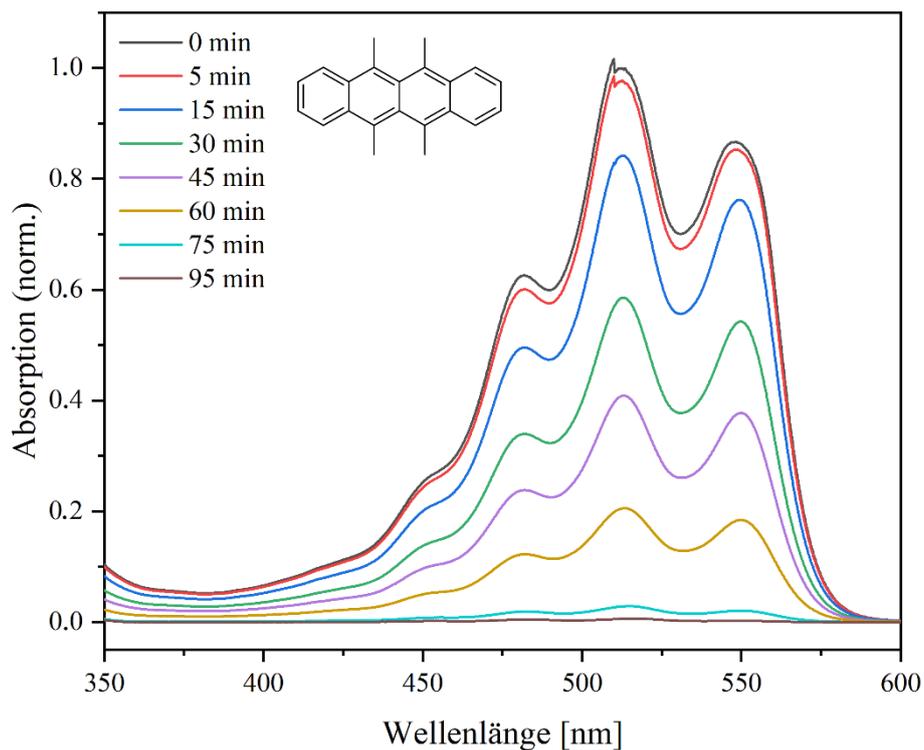


Abb. 3.33: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photochemischen Stabilität von **100** unter Sauerstoffeinfluss.

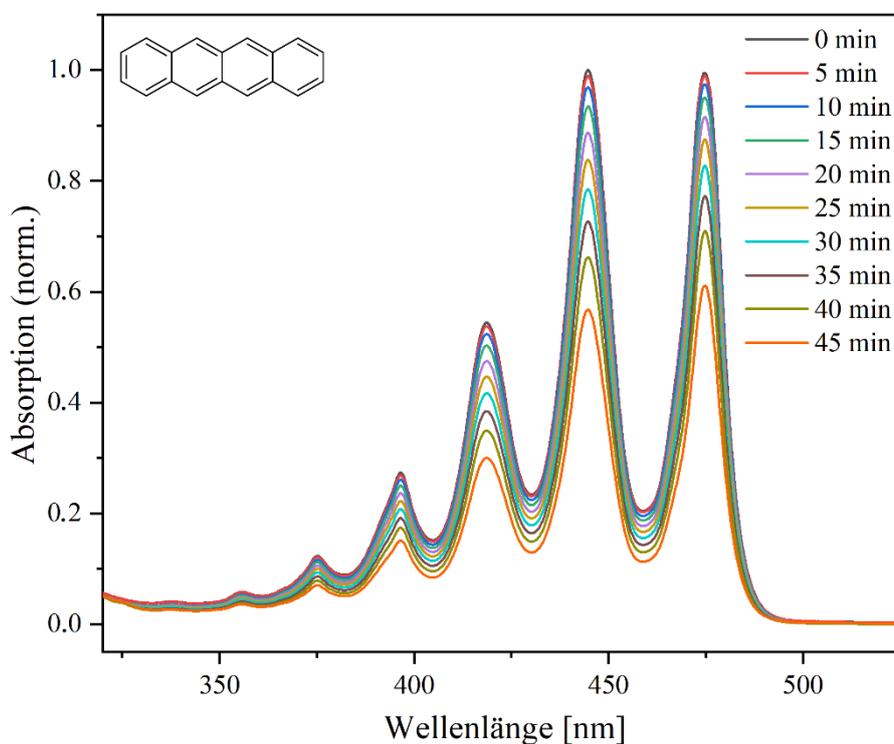


Abb. 3.34: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photochemischen Stabilität von Tetracen (**17**) unter Sauerstoffeinfluss.

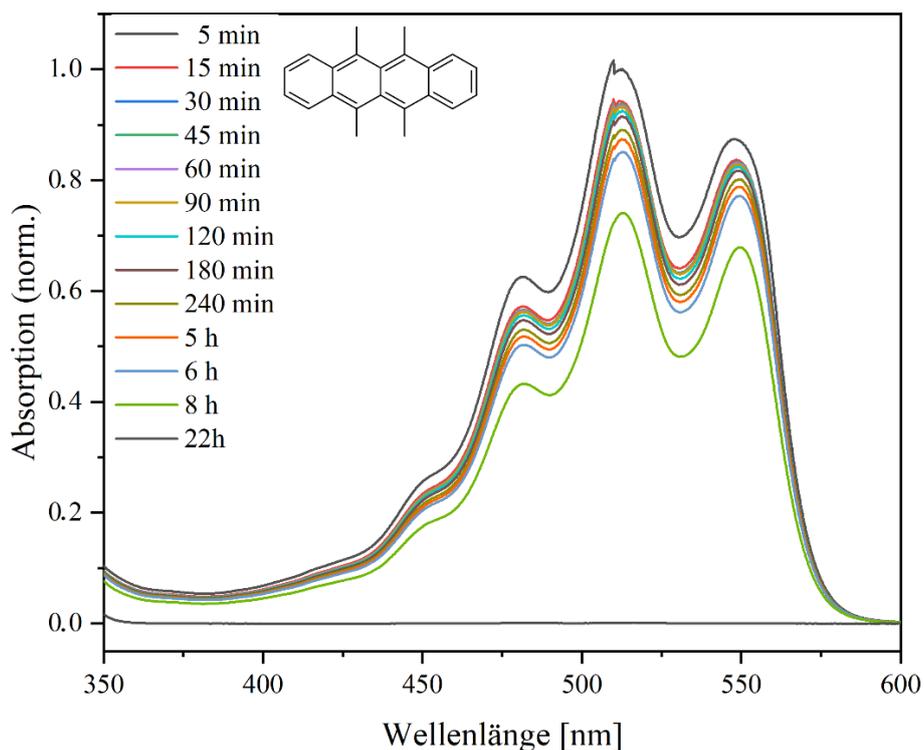


Abb. 3.35: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der Stabilität von **100** unter Licht ohne Sauerstoffeinfluss. Der Sprung in den Spektren bei 520 nm entspricht dem Lampenwechsel am Spektrometer.

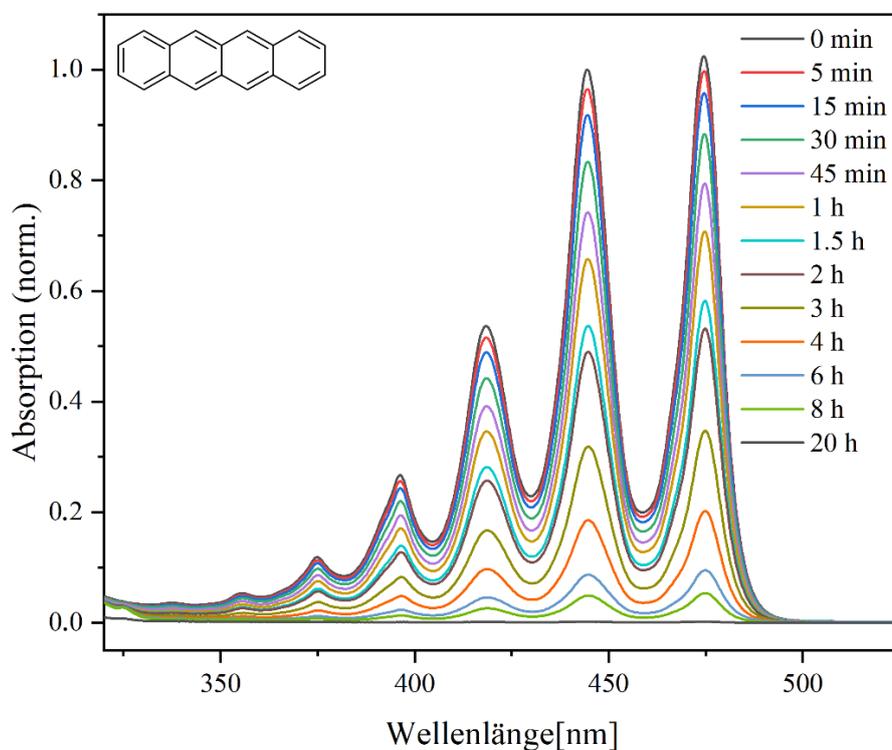
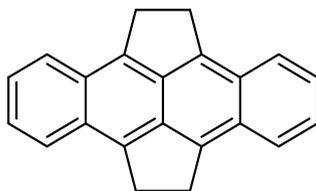


Abb. 3.36: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photooxidativen Stabilität von Tetracen (**17**) ohne Sauerstoffeinfluss.

3.3 Synthese und Charakterisierung von Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracen

Das Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) unterscheidet sich strukturell von **100** dadurch, dass die Alkylsubstituenten nicht endständig, sondern miteinander verknüpft sind und somit die mittleren aromatischen Ringe des Tetracengerüsts „überbrücken“. Durch die entstehenden Fünfringe wird eine zusätzliche Spannung auf das planare Aromatensystem erzeugt.



98

Abb. 3.37: Strukturformel des Zielmoleküls **98**.

3.3.1 Synthese des Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracens

Die Synthese des Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) erfolgte zunächst nach der literaturbekannten Syntheseroute von Trost *et al.* zur Herstellung von Pyracen, welches anschließend nach der Vorschrift von J. Auerswald zu **98** umgesetzt wurde.^[197, 240-241] Insgesamt benötigt die Synthese von **98** acht Stufen. Die einzelnen Syntheseschritte wurden teilweise modifiziert, was zu einer erhöhten Ausbeute und einer einfacheren Aufarbeitung führte. Die gesamte Syntheseroute ist schematisch in Abb. 3.38 gezeigt.

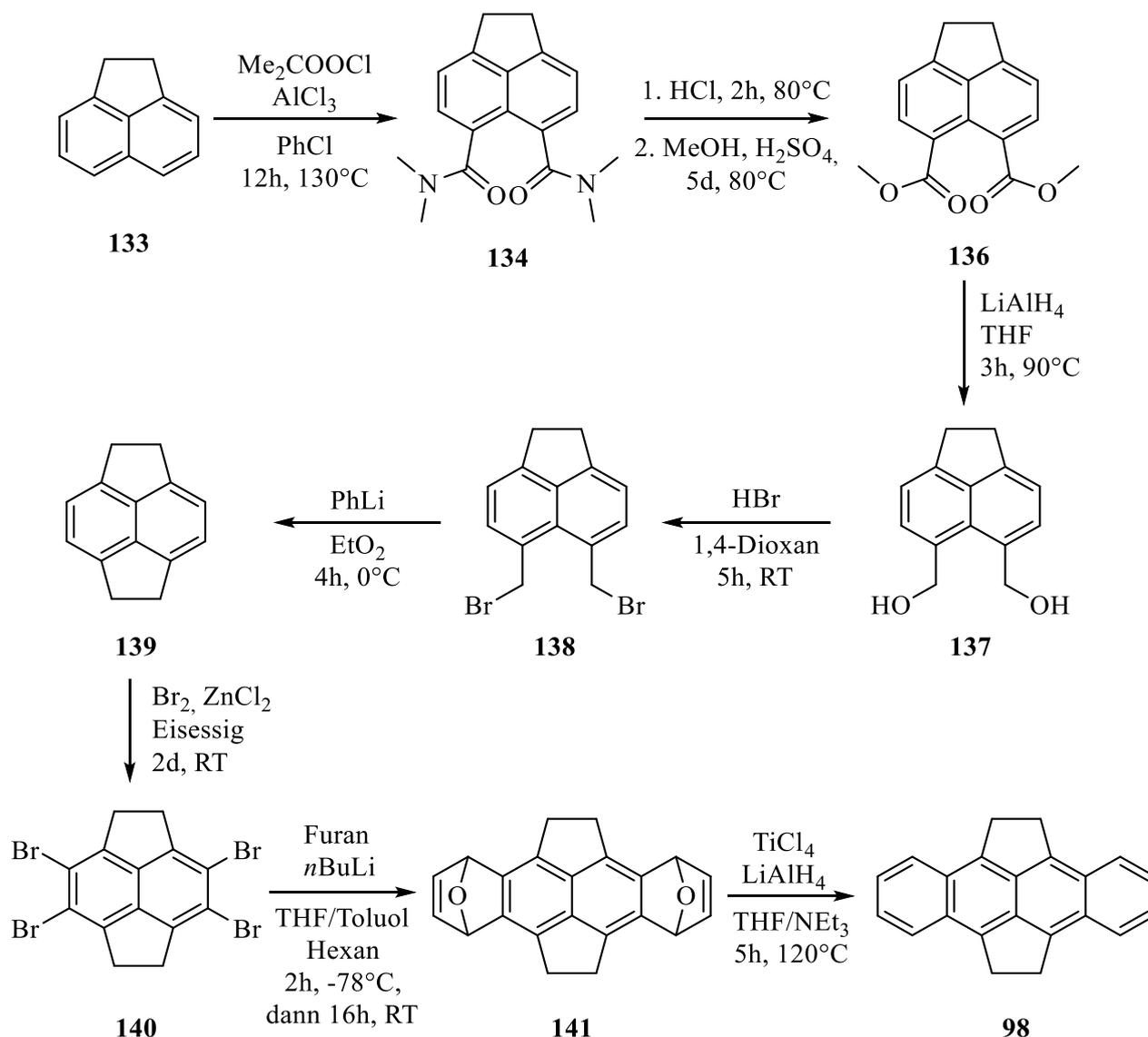


Abb. 3.38: Syntheseweg zur Herstellung von **98** über insgesamt acht Stufen.^[197, 240]

Der erste Schritt zur Synthese von *N,N,N',N'*-Tetramethylacenaphthen-5,6-dicarbonsäureamid (**134**), ausgehend von Acenaphthen (**133**), gelang durch eine doppelte Friedel-Crafts-Acylierung nach der Vorschrift von Barattin *et al.*^[242] Hierbei wird der Aromat **133** unter Lewisäure-Katalyse mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid umgesetzt. Entscheidend ist hier die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien: Die Zugabe des als Lewis-Säure eingesetzten Aluminiumchlorids muss vor der Zugabe des Carbamoylchlorids erfolgen, da somit eventuell vorhandenes Wasser in der Reaktionslösung abreagieren kann und die Zersetzung des Säurechlorids verhindert wird. Durch eine deutlich längere Reaktionszeit von 24 Stunden anstelle der in der Literatur beschriebenen 3 Stunden und des Einsatzes möglichst geringer Mengen des Lösungsmittels konnte weiterhin die Aufreinigung von **134** merklich vereinfacht werden. Das gewünschte Produkt kristallisierte direkt aus der aufgearbeiteten Reaktionslösung

als farblose Nadeln aus. Dadurch musste nicht, wie bisher, zunächst das verbliebene Chlorbenzol vollständig aus der Lösung entfernt werden, um eine weitere Aufreinigung des Produkts zu ermöglichen. Die Ausbeute lag mit frisch sublimierten Acenaphthen (**133**) als Edukt mit 70–74 % im Bereich des in der Originalliteratur angegebenen Wertes von 73 %^[242].

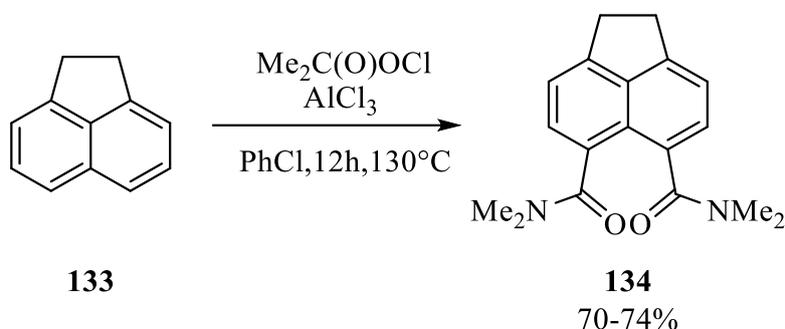


Abb. 3.39: Doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Acenaphthen (**134**).

Anschließend folgt eine klassische saure Veresterung der beiden Säureamidgruppen zu Methoxyestern.^[197] Durch Erhitzen des Bisamids **134** in konzentrierter Salzsäure wird zunächst die reine Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure (**135**) erzeugt, welche nach Wasserzugabe und Filtration als gelber Feststoff vorliegt. Dieser wird durch Suspension in Methanol und durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zur Katalyse unter Wasserabspaltung verestert. Durch die Zugabe von Molsieb wurde versucht, das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Produkts zu verschieben und dadurch eventuell auch eine Verkürzung der Reaktionszeit zu erreichen. Dieser Versuch brachte allerdings keine Veränderung des Reaktionsergebnisses mit sich. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen konnte der Diester **136** mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden. Diese liegt somit nur knapp unter der Literatursausbeute von 86 %.^[197]

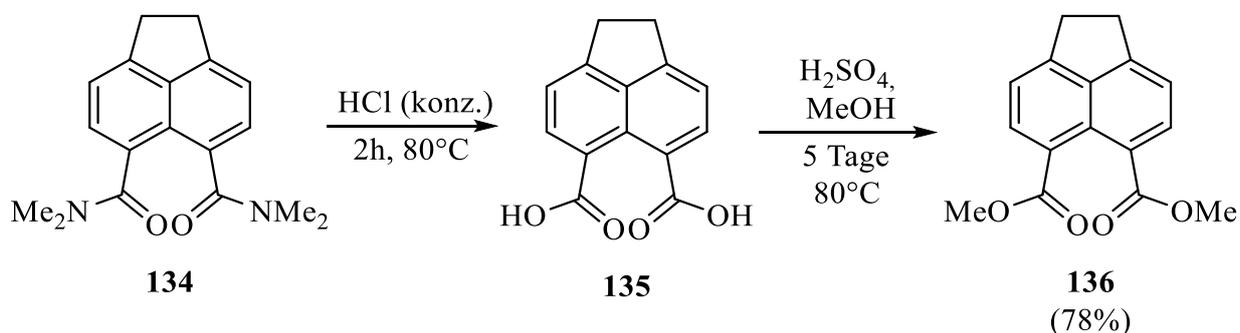


Abb. 3.40: Synthese des Acenaphthen-5,6-dicarbonsäuredimethylesters (**136**).

Die Reduktion der beiden Methylestergruppen von **136** zu Hydroxygruppen konnte mit Lithiumaluminiumhydrid unter Stickstoffatmosphäre in absolutiertem THF durchgeführt

werden. Nach Beenden der Reaktion konnte der entstandene weiße Niederschlag, eine Mischung des Produkts **137** und unlöslicher Lithiumsalze, abfiltriert werden. Zur Reinigung des Produkts wurde eine Soxhlett-Extraktion mit 1,4-Dioxan durchgeführt. Die erreichte Ausbeute von 86 % war reproduzierbar.^[243]

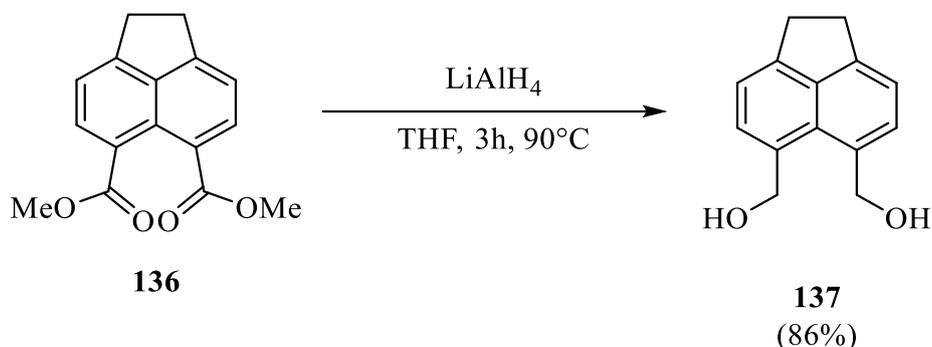


Abb. 3.41: Reduktion von **129** zu 5,6-Di(hydroxymethyl)acenaphthen (**137**).

Bevor schließlich der Ringschluss zum Pyracen (**139**) stattfinden kann, muss der vorliegende Dialkohol **137** zum 5,6-Bis(brommethyl)acenaphthen (**138**) umgesetzt werden. Dies geschah in einer Suspension von **137** in 1,4-Dioxan durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure. Das zunächst noch als deutlich trübe Suspension vorliegende Reaktionsgemisch wurde nach etwa einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur merklich klar, bevor sich das Produkt als gelbgrüner Niederschlag abschied. Die unter sehr milden Bedingungen stattfindende Reaktion verläuft laut Literatur mit einer Ausbeute von 80 %^[197], wobei nach mehrfacher Durchführung ebenfalls Ausbeuten im Bereich von 78 % erzielt werden konnten.

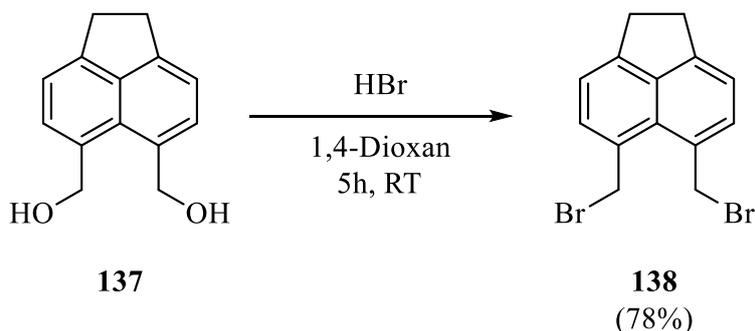


Abb. 3.42: Umwandlung der Hydroxyfunktionen von **137** zur Darstellung von 5,6-Bis(brommethyl)acenaphthen (**138**).

Der letzte Schritt zur Synthese des Pyracens (**139**) beinhaltet den Ringschluss des 5,6-Bis(brommethyl)acenaphthens (**138**) an den Positionen 5 und 6. Das Dibromid **138** wurde dazu

in trockenem Diethylether suspendiert. Durch langsame Zugabe des Phenyllithiums bei 0 °C fand nur an einer Seitenkette des Dibromids ein Lithium-Brom-Austausch statt. Anschließend kann der irreversible Ringschluß intramolekular durch den Angriff des entstandenen Kohlenstoffnukleophils auf das noch vorhandene Bromid stattfinden. Das reine Produkt **139** konnte nach Abfiltrieren und Umkristallisation aus 1,4-Dioxan als farblose Kristalle mit einer literaturnahen Ausbeute von 87 % isoliert werden.

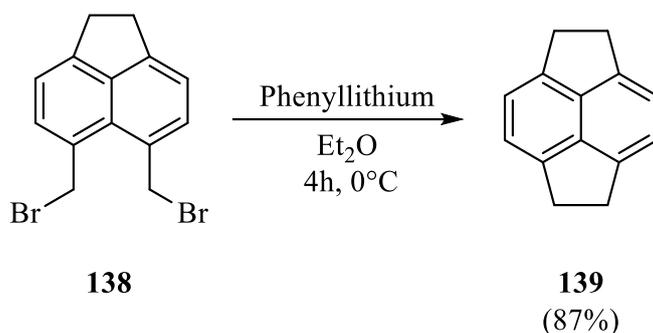


Abb. 3.43: Darstellung des Pyracens (**139**) ausgehend von 5,6-Bisbrommethylacenaphthen (**131**).

Ausgehend von Pyracen (**139**) kann nun die Syntheseroute von J. Auerswald zu 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) weiter verfolgt werden.^[197] Zum Aufbau des Tetracengerüsts über eine doppelte Diels-Alder-Reaktion muss zunächst eine vierfache Bromierung von **132** an den arylischen Positionen erfolgen. Nach Umsetzung von **139** mit elementarem Brom und Zink(II)chlorid als aktivierende Lewis-Säure unter Lichtausschluss, konnte das Rohprodukt als fast unlöslicher gelb-grüner Feststoff erhalten werden. Zusätzlich zu den Verunreinigungen durch Zinksalze enthielt das Rohprodukt das dreifach bromierte Pyracen, welches als Nebenprodukt in der Reaktion durch nicht vollständige Bromierung entsteht. Die direkte Umsetzung des Rohprodukts in der weiterführenden Cycloaddition wie von J. Auerswald beschrieben, resultierte in dieser Arbeit nicht in der Umsetzung von **140**, weswegen auf eine Reinigung von **140** auf keinen Fall verzichtet werden sollte. Diese gestaltete sich aber aufgrund der schlechten Löslichkeit des vierfach und des dreifach bromierten Pyracens als äußerst schwierig: Umkristallisationsversuche in verschiedenen gängigen Lösungsmitteln schlugen fehl und auch eine durchgeführte Soxhlett-Extraktion zur Abtrennung der Salze brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Die Isolation von **140** gelang schließlich durch eine aufwendige Säulenchromatographie mit *n*-Pentan und Toluol als Eluent mit einer

Ausbeute von 50 %. Die Lagerung des hellgelben Produkts sollte möglichst unter Lichtausschluss und unter sauerstofffreien Bedingungen erfolgen.

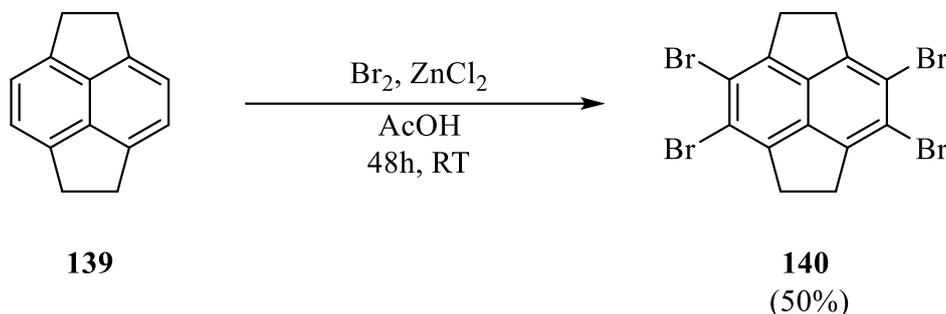


Abb. 3.44: Synthese des 3,4,7,8-Tetrabrompyracens (**133**).

Anschließend soll zur Darstellung des 1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6,9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]tetracens (**141**) diese Zwischenstufe in einer klassischen Diels-Alder-Reaktion mit Furan zum gewünschten Produkt reagieren.

Der Gehalt der verwendeten Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurde jeweils vor Verwendung durch Titration mit einer Lösung aus Diphenyllessigsäure in THF bestimmt. Das Furan wurde zum Trocknen über Nacht über Calciumhydrid gerührt und unter Schutzgas destilliert, die benötigten Lösungsmittel wie *n*-Hexan, Toluol und THF wurden getrocknet und über eine Umlaufapparatur frisch destilliert. Das Edukt **140** wurde unter Inertgas in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF im Verhältnis 2:1 vorgelegt, mit Furan versetzt und mit Hilfe eines Trockeneis/Aceton-Bades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine 2.6-molare Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, die mit *n*-Hexan versetzt wurde, um das Volumen zu erhöhen, wurde über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden zugetropft. Durch die Verdünnung der Konzentration des Lithiumorganyls erfolgte eine möglichst langsame Zugabe zur Reaktionslösung, wodurch der gleichzeitige Lithium-Halogen-Austausch an benachbarten Bromsubstituenten vermieden wurde. Die sich durch Abspaltung von Lithiumbromid bildende Arin-Zwischenstufe reagiert anschließend in einer [4+2]-Cycloaddition mit dem in der Reaktionslösung befindlichen Furan. Die Ausbeute dieser Reaktion lag mit 55 % über der von J. Auerswald erreichten Ausbeute von 45 %.

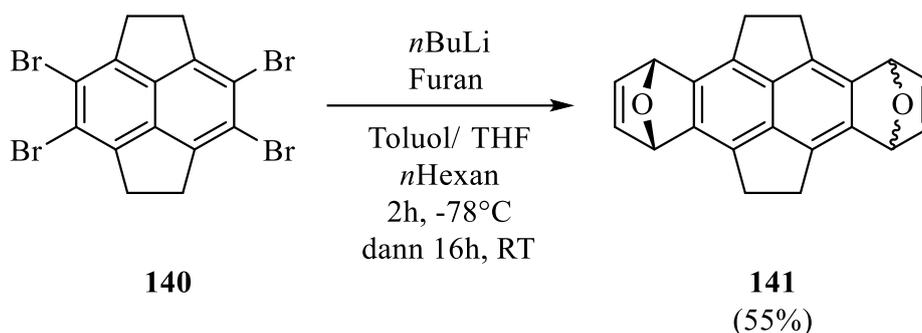


Abb. 3.45: Synthese von **141** durch eine Diels-Alder-Reaktion von **140** mit Furan über eine Arin-Zwischenstufe.

Im letzten Schritt dieser Syntheseroute erfolgt eine Deoxygenierung und Aromatisierung des Tetracengerüsts von **141** zu **198** mit niedervalentem Titan nach der Methode nach Wong *et al.*^[244-245] Hierbei wurde zunächst Ti(IV) mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid niedervalentem Titan reduziert. Zu der entstandenen dunkelgrünen Lösung wurde anschließend das Bisepoxid **141** zugegeben und für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt.

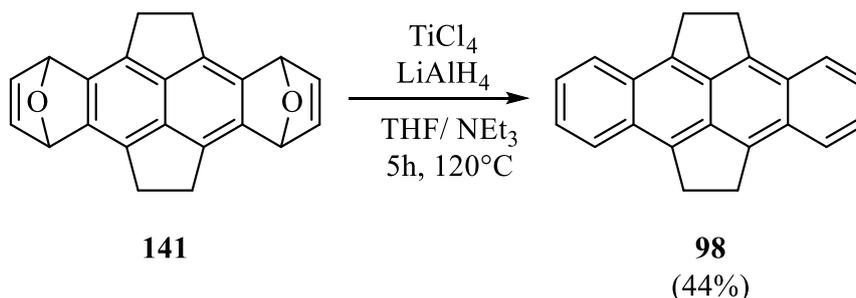


Abb. 3.46: Aromatisierung von **141** zu **98** durch eine reduktive Deoxygenierung unter Verwendung von niedervalentem Titan nach der Methode von Wong *et al.*^[244]

Hierbei wird zunächst durch den Einsatz von Titan(II) die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gespalten. Bedingt durch die Umlagerung der entsprechenden Doppelbindung durch die erneute Reduktion mit niedervalentem Titan zu einem Ti(II)-Komplex, kann der sich bildende Radikalkomplex Titanoxid abspalten. Hierdurch entsteht ein aromatisches System. Unter Lichteinfluss neigt das Produkt recht schnell zur Photooxidation, wodurch eine Aufreinigung des Produkts nur unter vollkommenem Lichtausschluss möglich war. Nach der Umkristallisation des Rohprodukts bei -78°C aus Dichlormethan konnte das dunkelrote Produkt mit einer Ausbeute von 44 % isoliert werden.

Die Synthese von **141** wurde über insgesamt acht Stufen mit einer Gesamtausbeute von 4 % durchgeführt. Das tiefrote Endprodukt wurde im Folgenden weiter charakterisiert und sowohl auf seine optischen Eigenschaften als auch auf seine photooxidative Stabilität hin untersucht.

3.3.2 Kristallstruktur des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens

Passende Kristalle zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden, ähnlich wie in Kap. 3.1.2, durch eine horizontale Gasphasenabscheidung über einen Temperaturgradienten erhalten. Diese wurde von Sebastian Hammer (AK Pflaum, Experimentelle Physik VI, Universität Würzburg) durchgeführt. Kristallisationsversuche der Reinsubstanz führten zur Zersetzung des Moleküls. Durch Co-Kristallisation mit Tetrabromtetracen (**140**) konnten jedoch Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Molekülstruktur von **98** ist, im Gegensatz zur Struktur des Tetramethyltetracens (**100**)^[226], planar und zeigt, trotz der Spannung verursachenden Fünfringe im Molekülgerüst, keine Verdrillung. Die Bindungslängen der aromatischen C-C-Bindungen variieren von 1.36(4) bis 1.47(0) Å und sind damit etwas kürzer als die des Tetracens (1.385 – 1.479 Å).^[85-86] Besonders auffällig ist die Verkürzung der Bindungslänge *g* zwischen C-5a und C-11a: Während die Bindung in Tetracen (**17**) mit 1.475 Å zu den längsten im Molekül zählt, ist die Bindung *g* mit 1.397 Å eine der kürzesten in **98** und eher mit der Länge der entsprechenden Bindung in Pyracen (**139**, 1.34 Å) vergleichbar.^[246] Diese Verkürzung von *g* ist demnach vor allem auf den Einfluss der *peri*-Substitution des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) zurückzuführen.

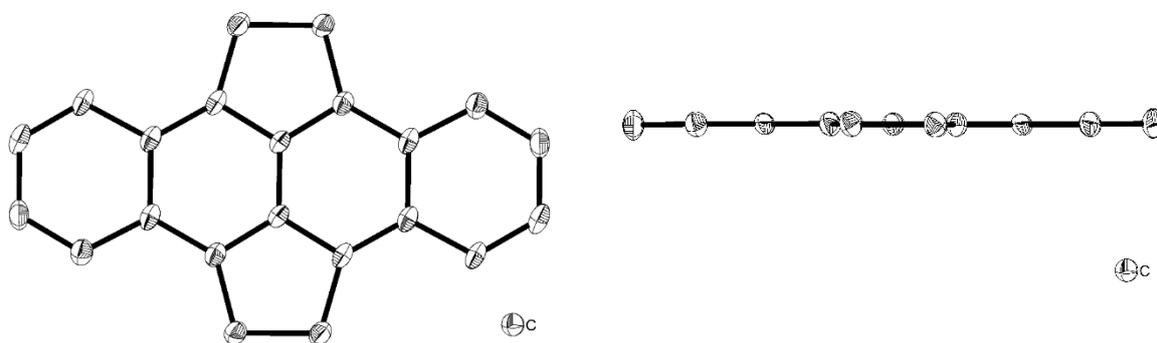


Abb. 3.47 Molekülstruktur von **98** von oben (links) und von der Seite (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die aliphatische Bindung *i* besitzt eine Länge von 1.578 Å und ist damit signifikant länger als die ebenfalls aliphatische Bindung *h* mit 1.514–1.520 Å und ist ein Hinweis auf die im Molekül vorhandene Spannung, die sich auch in dem Bindungswinkeln *d-h* mit 106.1° und *i-h* mit 105.4° wiederfindet. Ähnliche Werte sind auch in der Literatur für Pyracen zu finden.^[246]

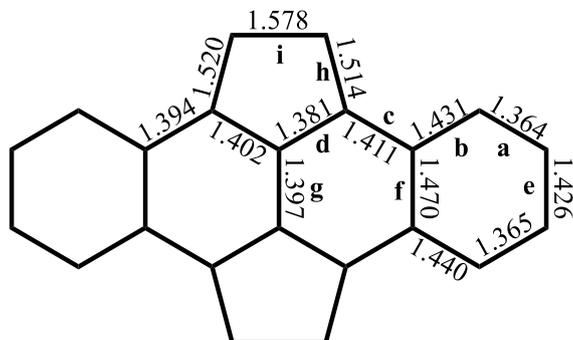


Abb. 3.48: Bindungslängen des Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracens (**98**).

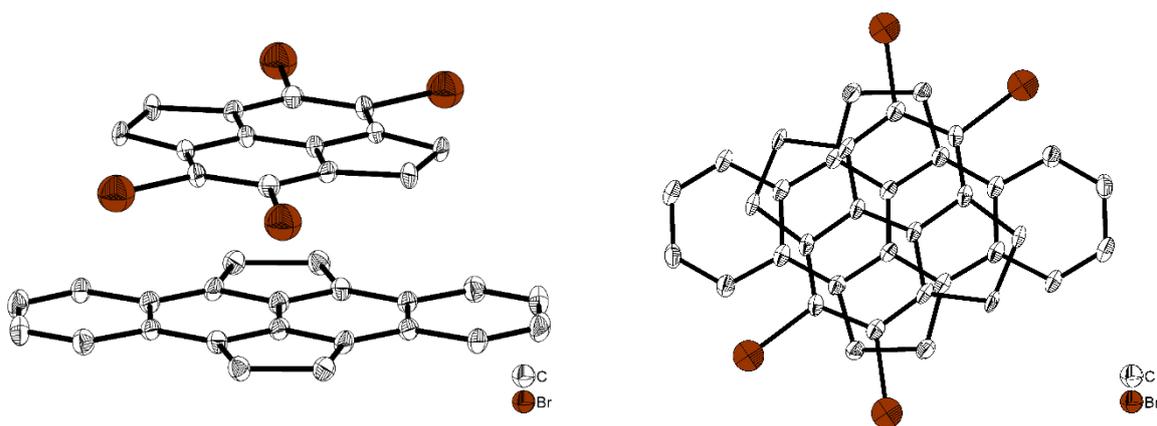


Abb. 3.49: links: Lage der zwei Moleküle zueinander im Kristallgitter des Co-Kristalls aus Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) und Tetrabromtetracens (**140**), mit Blick schräg von von der Seite (links) und von oben (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Abbildung 3.49 zeigt die Lage der zwei Moleküle **98** und **140** im Co-Kristall. Tetrabrompyracen liegt dabei parallel über der Tetraceneinheit. Die Elementarzelle des Co-Kristalls mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 6.9576$ Å, $b = 9.8258$ Å, $c = 10.9696$ Å, $\alpha = 108.117^\circ$, $\beta = 104.715^\circ$, $\gamma = 96.286^\circ$, s. Abb. 3.50) beinhaltet beide Moleküle im Verhältnis 1:1 mit einem Abstand von 3.479 Å.

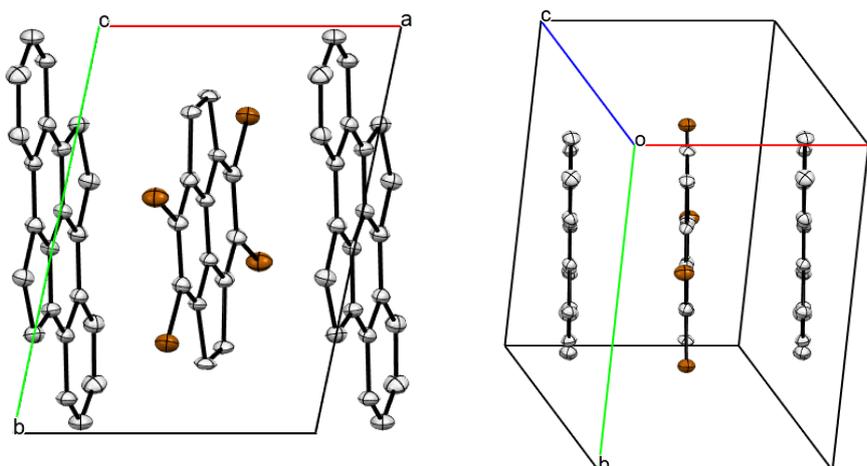


Abb. 3.50: Elementarzelle des Co-Kristalls aus Tetrahydrocyclopenta[fg, op]tetracen (**98**) und Tetrabromtetracen (**140**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Anordnung des Tetrabrompyracens (**140**) erscheint zunächst ungewöhnlich, da dieses zwar planar zwischen zwei Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracen-Einheiten eingebettet ist, aber um 68.2° verdreht zu deren ähnlich aufgebautem Grundgerüst, liegt.

Es ist allerdings bekannt, dass bei der Bildung von Co-Kristallen die Molekülgröße, die Struktur und sterische Faktoren eine große Rolle spielen. Die Bindung der Komponenten erfolgt über schwache nichtkovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise π - π -Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, sowie Halogen- und ionische Wechselwirkungen. Daher können funktionelle Gruppen, sperrigen Substituenten und Halogenatomen große Auswirkungen auf die Anordnung der Moleküle in einem Cokristall haben.^[247]

Die Verdrehung der Tetrabrompyracens im Kristallgitter lässt sich demnach durch den sterischen Anspruch der Bromatome von **140** erklären, die, wie in Abb. 3.49 deutlich zu sehen, in den Lücken außerhalb des Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracens angeordnet sind. In dieser Position können zusätzlich nicht-kovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise zwischen den Bromatomen des Tetrabrompyracens und den Wasserstoffen der Ethylbrücke von **98** die Anordnung im Co-Kristall begünstigen.

3.3.3 Untersuchungen der elektronischen und optischen Eigenschaften von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen

Die elektronischen Eigenschaften von **98** wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Die Messung wurde analog zur Untersuchung von Verbindung **100** in Dichlormethan mit NBu_4PF_6 (0.1 M) als Leitsalz bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Folgende experimentelle Parameter wurden für die Untersuchungen ausgewählt: Platin als Arbeits- und Gegenelektrode und Ag/AgNO_3 als Referenzelektrode bei einer Messgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} . Die Auswertung der Cyclovoltammetrie-Messungen ergab für das Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) eine reversible Oxidation bei 0.40 eV und eine nicht-reversible Oxidation bei 1.03 eV. Eine Reduktion konnte im angegebenen Messbereich von -2.00 bis 1.5 V nicht beobachtet werden. Laut Gleichung (2) ergibt sich aus dem *onset*-Wert der ersten Oxidation $E_{ox}^{onset} = 0.20 \text{ eV}$ die energetische Lage des HOMO bei -4.74 eV, die Lage des LUMO konnte bei den Messungen nicht ermittelt werden.

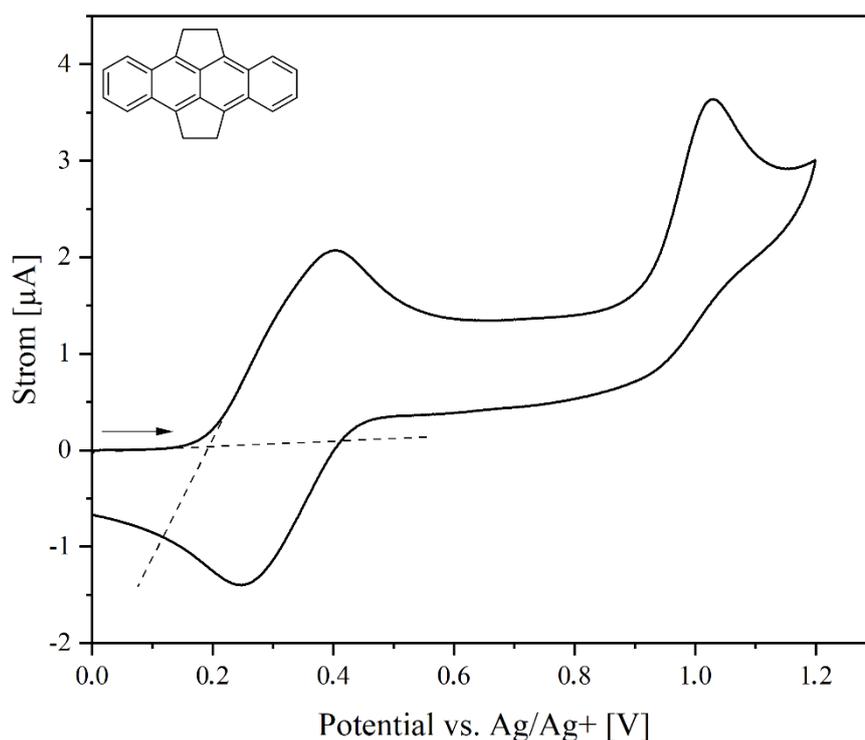


Abb. 3.51: Cyclovoltammogramm von **98** (1 mM) in CH_2Cl_2 (0.1 M NBu_4PF_6) bei 298 K und einer Scanrate von 100 mVs^{-1} .

Um die optischen Eigenschaften des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) zu untersuchen, wurden Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen, sowie die Fluoreszenzlebensdauer der Verbindung gemessen. Alle Messungen wurden in Chloroform

durchgeführt. Für die Aufnahme der Emissionsspektren wurde das Lösungsmittel zusätzlich entgast und die Probenlösung in der Glovebox unter Stickstoff vorbereitet. Untersuchungen zum solvatochromen Verhalten und temperaturabhängige Absorptionsspektroskopie wurden bereits von J. Auerswald durchgeführt.^[197]

Das in Abb. 3.52 gezeigte Absorptionsspektrum von **98** zeigt das für Tetracene typische Absorptionsmuster in Hinblick auf Struktur und Lage der Banden mit Maxima $\lambda_{abs,max}$ bei 411 nm, 454 nm, 495 nm und 521 nm, während die Maxima des Fluoreszenzspektrums bei 525 nm, 568 nm und 614 nm liegen. Der HOMO-LUMO-Abstand lässt sich optisch an der Absorptionskante des energieärmsten Peaks ableiten und beträgt 2.32 eV.

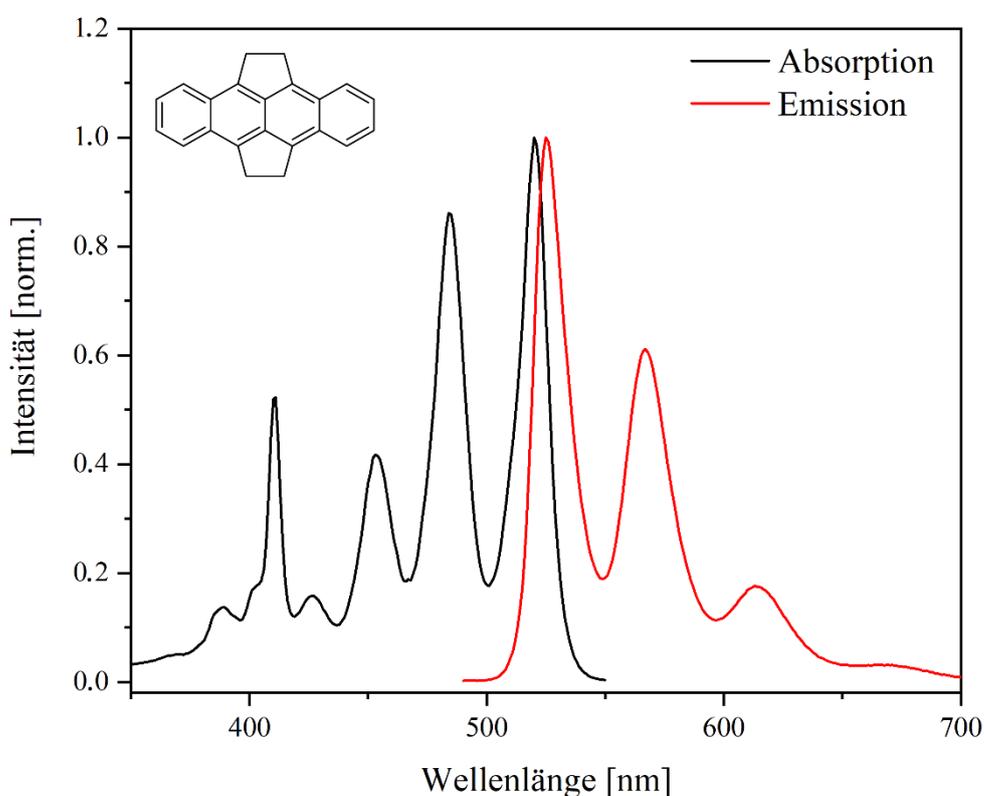


Abb. 3.52: Normalisiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**), aufgenommen in Chloroform.

Zur Untersuchung der Fluoreszenzspektren im Hinblick auf die Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{FL}) wurden die Messungen von **98**, wie bereits für 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**), bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Die entsprechenden Emissionskurven für die Berechnung sind in Abb. 3.53 (links) gezeigt. Es ergab sich ein Wert für ϕ_{FL} von 70.2 %. Abbildung 3.53 (rechts) zeigt die Messung der Fluoreszenzlebensdauer

über zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) in einer linearen Auftragung. Bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm folgt der Zerfall einem monoexponentiellen Verlauf mit einer für Tetracene sehr langen Lebensdauer von 26.9 ns.

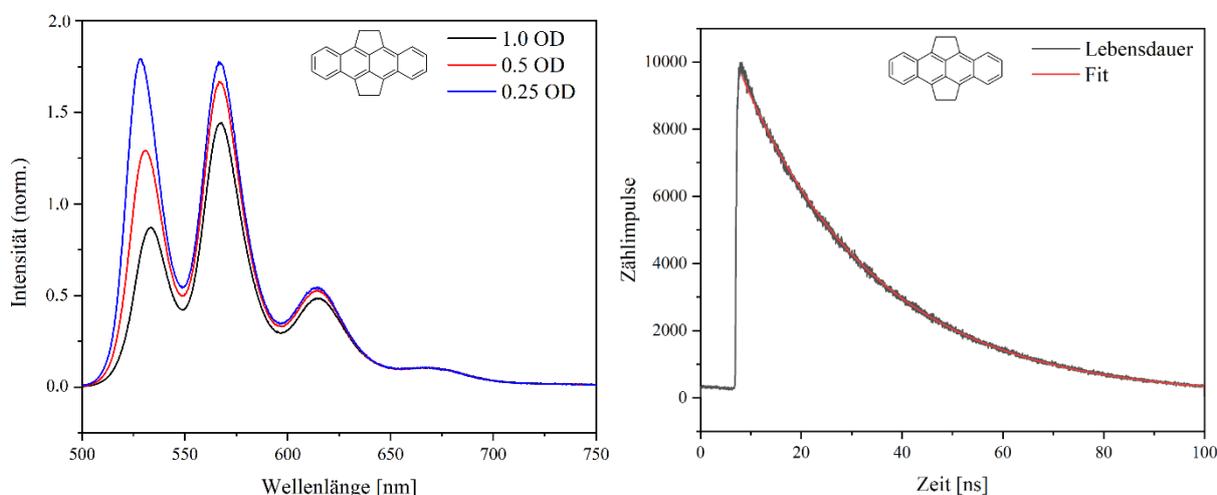


Abb. 3.53: Fluoreszenzspektren von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute bei drei unterschiedlichen Konzentrationen (links) und Fluoreszenzlebensdauer von **98**, gemessen über eine zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung (rechts).

3.3.4 Untersuchung der Stabilität gegenüber photoinduzierter Zersetzung

Zur Untersuchung der Stabilität von **98** gegenüber Licht und Sauerstoff wurde der gleiche Messaufbau verwendet, der bereits bei den Molekülen **100** und **17** verwendet wurde. Auch die Versuchsdurchführung war identisch.

Abbildung 3.54 zeigt die Zerfallskurve von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) unter Sauerstoffeinfluss. Entsprechend der Literatur wird angenommen, dass als Hauptzerfallsreaktion die Bildung des entsprechenden Endoperoxids stattfindet.^[60, 239] Das Tetracenderivat **98** besitzt unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von 20 Minuten und nach 40 Minuten ist nur noch ein Restsignal der Absorptionsbanden detektierbar.

Bei Betrachtung der Abb. 3.55 ergibt sich ein anderes Bild: Unter Ausschluss von Sauerstoff während der Bestrahlung sollten hauptsächlich die durch Cycloaddition gebildeten *cis*-/*trans*-Dimere von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) gebildet werden. Für Tetracen (**17**), enthält die Lösung nach zwei Stunden nur noch die Hälfte der ursprünglichen Konzentration (s. Abb. 3.36), während bei **98** dies erst nach ungefähr sechs Stunden der Fall ist. Nach zwanzig

Stunden ist die Konzentration der Tetracenmoleküle **17** gleich null, bei **98** sind die Absorptionsbanden des Moleküls auch nach 24 Stunden noch detektierbar sind. Somit scheint die Dimerbildung in **98** langsamer zu verlaufen als bei **17**, wobei anzunehmen ist, dass auch sterische Gründe hier eine Rolle spielen. Das Absorptionsspektrum von **98** nach 24 Stunden ist der Abb. 3.55 nicht gezeigt, da das Spektrum der während der Zersetzung entstehenden Komponente das Absorptionsspektrum des Tetracenderivats **98** größtenteils überlagert.

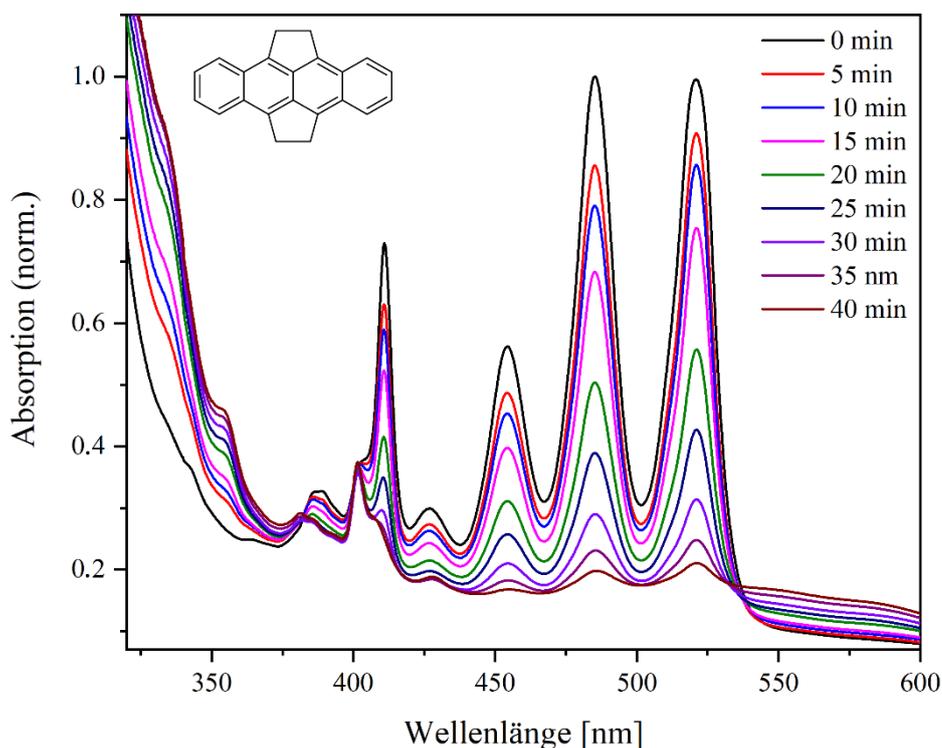


Abb. 3.54: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photooxidativen Stabilität von **98** unter Sauerstoffeinfluss.

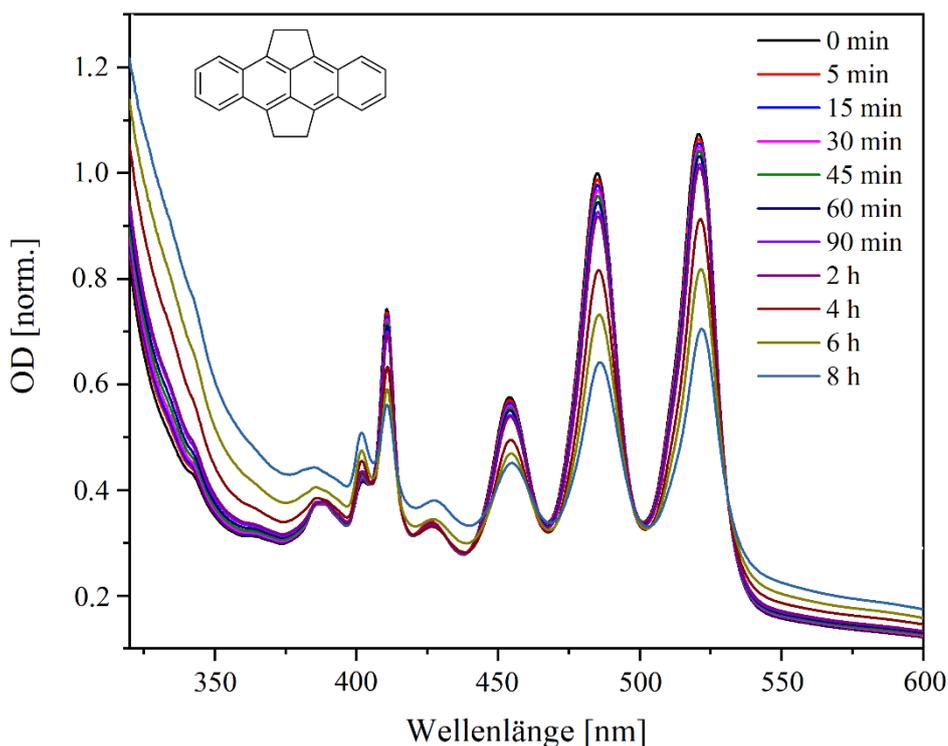
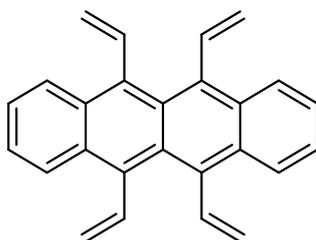


Abb. 3.55: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photooxidativen Stabilität von **98** ohne Sauerstoffeinfluss.

3.4 Synthese und Charakterisierung des 5,6,11,12-Tetravinyltetracens

Für Untersuchungen über den Einfluss von gesättigten und ungesättigten Alkylsubstituenten sollten weitere Derivate synthetisiert werden. Interesse besteht vor allem an dem Derivat **101**, in dem die Vinylsubstituenten nicht nur zu einem erweiterten π -System des Moleküls führen, sondern auch, im Gegensatz zu den bisherigen Alkylsubstituenten, einen elektronenziehenden Effekt aufweisen.



101

Abb. 3.56: Struktur des Zielmoleküls 5,6,11,12-Tetravinyltetracens (**101**).

Es sollte möglich sein, zuerst durch den Aufbau des Tetracengrundgerüsts mit funktionellen Gruppen bzw. Halogenen an den mittleren reaktiven aromatischen Ringen die Grundlage für weitere Reaktionsschritte zu schaffen. Eignen würde sich auch hierfür das von Yagodkin *et al.*

synthetisierte 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**), das bereits für das 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) als Vorstufe diente.^[139, 226] Eine Möglichkeit wäre zum Beispiel der Austausch der Halogene in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen durch Vinylsubstituenten zur Synthese von **101**. Zusätzlich kann anschließend aus Verbindung **101** in einer Ringschlussmetathese versucht werden, die beiden überbrückenden ungesättigten Fünfringe zur Synthese des Tetracens **99** zu bilden.

3.4.1 Synthese von 5,6,11,12-Tetravinyltetracen und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1-1,3-methanobenzof[fg]tetracen

Der Zugang zum vierfach vinylierten Tetracenderivat **101** sollte ausgehend von **47** über eine Kreuzkupplungsreaktion möglich sein. Es wurde eine Stille-Kupplung versucht, wobei dieser Syntheseweg einige Risiken birgt, da allgemein Kupplungen bevorzugt mit Arylbromiden oder -iodiden stattfinden. Die einzig bekannte, allgemein anwendbare Methode zur Stille-Kupplung zwischen Arylchloriden und Stannanen wurde von Littke *et al.* veröffentlicht. Nach dieser Methode wird die Kupplung mit Tris(dibenzylideneaceton)dipalladium(0) und Tri-*tert*-butylphosphin als Katalysatorsystem durchgeführt.^[248]

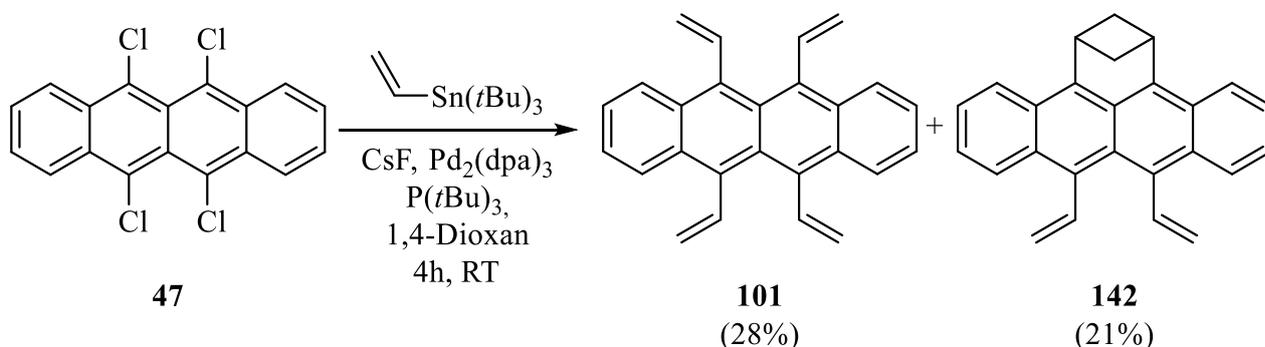


Abb. 3.57: Synthese von **101** und **142** über eine Stille-Kupplung.

Die Zugabe von Cäsiumfluorid als Hilfsreagenz erfolgt aus zwei Gründen: Zum einen wird die Transmetallierung durch die Aktivierung des Organozinnreagenz erleichtert. Zum anderen führt die Zugabe dieses Additivs zur Bildung des unlöslichen Tributylfluorostannans, welches die meist schwierige Abtrennung der entstehenden Zinnverunreinigungen durch eine einfache Filtration ermöglicht.^[249] Bei der Umsetzung von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) mit Tributylvinylstannan in einer Stille-Kupplung entsteht zunächst ein Gemisch verschiedener Produkte. Bei der Isolierung der Zielverbindung bereitet vor allem die Abtrennung des überschüssigen Stannans aus der Reaktionslösung Probleme. Durch eine

Säulenchromatographie mit *n*-Pentan konnte das 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**) schließlich mit einer Ausbeute von 28 % isoliert werden. Das violette, vierfach vinylierte Produkt ist wie alle Tetracene empfindlich gegenüber Licht und Sauerstoff. Aufgrund dessen wurden alle Arbeitsschritte unter strengstem Lichtausschluss durchgeführt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetravinyltetracens (**101**) sind bei einer Verschiebung von 8.20 ppm und 7.33 ppm die typischen Multipletts der aromatischen Protonen der Tetracene zu sehen. Das Signal der vier Protonen an der CH-Gruppe der der Vinylgruppe spaltet in ein Dublett von Dubletts auf und koppelt mit einer Kopplungskonstanten von 11.2 Hz mit den *Z*-ständigen Protonen, deren Signal bei 5.66 ppm zu finden ist. Das Signal der *E*-ständigen Protonen ist bei 5.01 ppm zu sehen und spaltet mit einer Kopplungskonstante von 17.5 Hz auf (Abb. 3.58).

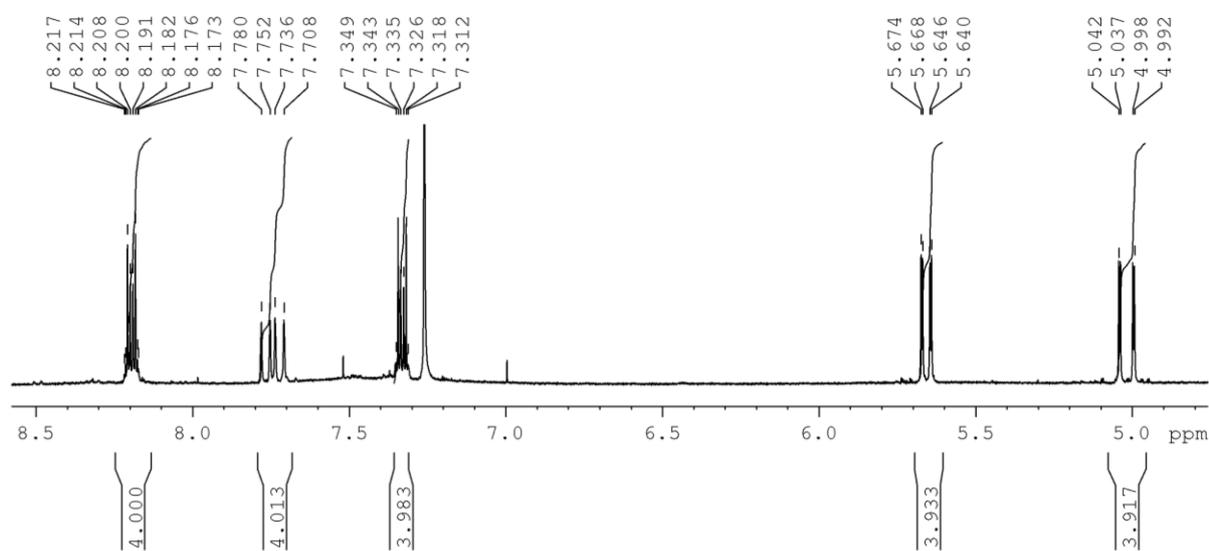


Abb. 3.58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **101** in CDCl_3 .

Zusätzlich zu **101** konnte ein weiteres Produkt mit einer Ausbeute von 21 % isoliert werden, welches nach vollständiger Charakterisierung als das 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen(**142**) identifiziert werden konnte. In der Literatur findet man eine mögliche Erklärung für die Bildung dieses Produkts. Meinwald *et al.* berichten von einer [2+2]-Cycloaddition der vinylierten Kohlenstoffe an 1,8-Divinyl-naphthalin (**143**), die sowohl photochemisch als auch thermisch induziert ablaufen kann.^[250-251] In der Publikation führen beide Reaktionsbedingungen zu zwei unterschiedlichen Cyclisierungsprodukten, allerdings in verschiedenen Verhältnissen. Dabei konnte das *head-to-tail*-Produkt **144** zum *head-to-head*-Produkt **145** bei Anregung durch Licht im Verhältnis 10:1 isoliert werden, während bei

Wärmeanregung das Verhältnis bei 3:1 lag. Mechanistisch wird in der Literatur vor allem die Bildung über radikalische Zwischenstufen diskutiert.^[251-252]

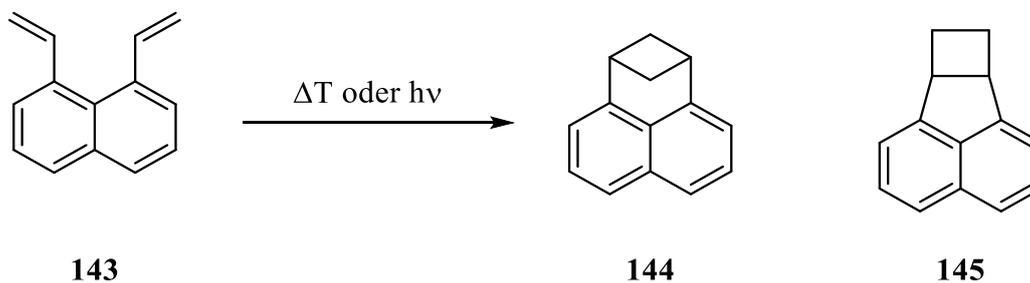


Abb. 3.59: Thermisch oder photolytisch induzierte Cycloaddition der vinylischen Gruppen in 1,8-Divinylnaphthalin (**143**) zu den Produkten **144** (*head-to-tail*) und **145** (*head-to-head*) nach Meinwald et al.^[250-251]

Eine photochemisch induzierte Cycloaddition kann bei der Synthese von **142** ausgeschlossen werden, da die Reaktion vollständig im Dunkeln durchgeführt wurde. Trotzdem konnte ausschließlich das *head-to-tail*-Produkt isoliert werden, welches man vor allem durch die Aufspaltung des Brückenkopfprotons im $^1\text{H-NMR}$ von seinem Isomer unterscheiden kann. Während für dieses Proton im Spektrum von **142** nur die Aufspaltung ein Triplet bei 4.71 ppm beobachtet wird, die aufgrund der Wechselwirkung mit den benachbarten CH_2 -Gruppen resultiert, wäre bei dem *head-to-head*-Isomer eine Aufspaltung zu erwarten, die durch die zusätzliche Kopplung mit dem zweiten Brückenkopfproton deutlich komplexer ausfällt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **142** zeigt Abb. 3.60.

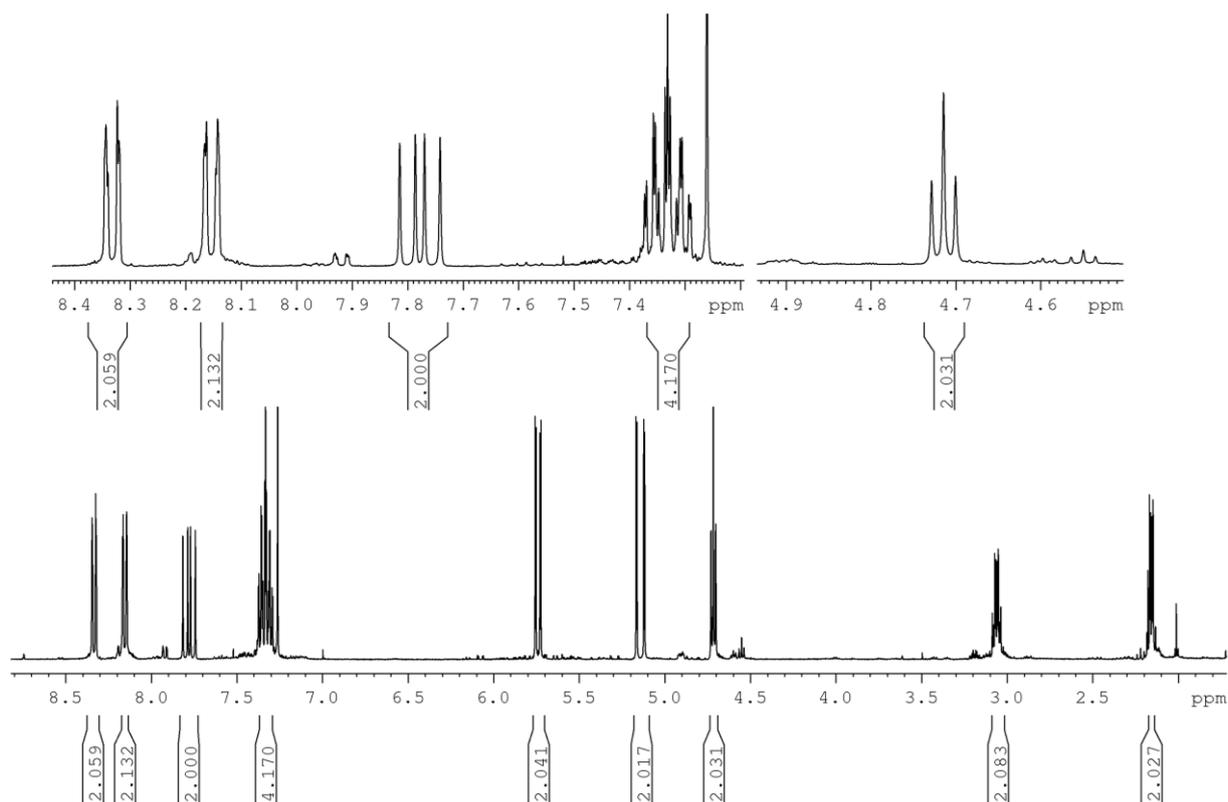


Abb. 3.60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,6-Divinyl-13,14-dihydro-1H-13,15-methanobenzo[fg]tetracen (**142**).

3.4.2 Untersuchungen der elektronischen und optischen Eigenschaften von Tetravinyltetracen und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen

Die Messung der elektronischen Eigenschaften durch Cyclovoltammetrie von **101** wurde, wie bereits die Messungen der Tetracenderivate vorher, in Dichlormethan (0.1 M NBu_4PF_6 als Leitsalz) mit Platin als Arbeits- und Gegenelektrode und Ag/AgNO_3 als Referenzelektrode bei einer Messgeschwindigkeit von 50 mVs^{-1} und einer Temperatur von 298 K durchgeführt.

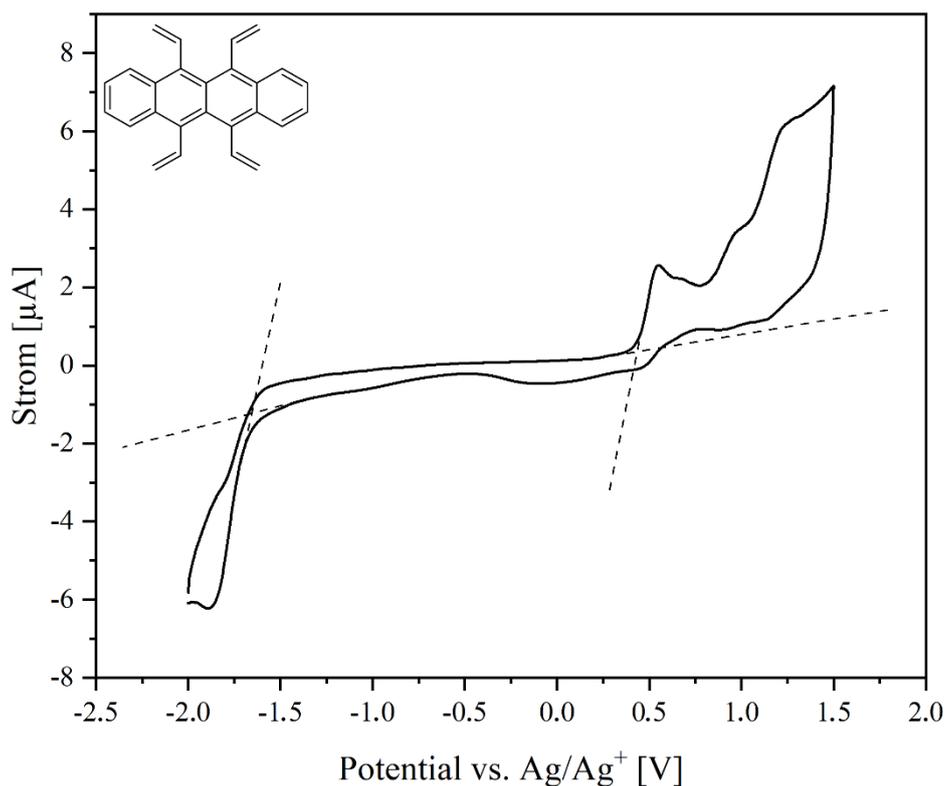


Abb. 3.61: Cyclovoltammogramm von **101** (1mM) in CH_2Cl_2 (0.1 M NBu_4PF_6) bei 298 K und einer Scanrate von 50 mVs^{-1} .

Aus dem Cyclovoltammogramm ergeben sich zwei Oxidationen bei 0.55 eV (reversibel) und 0.98 eV (irreversibel) und eine irreversible Reduktion bei -1.89 eV. Die grafisch ermittelten Werte für $E_{ox}^{onset} = 0.43 \text{ eV}$ und $E_{red}^{onset} = -1.71 \text{ eV}$ sind in Abb. 3.61 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Es ergibt sich für $\Delta E_{HOMO,LUMO}$ ein Wert von 2.14 eV, und für die energetische Lage des HOMOs und des LUMOs gilt gemäß Gleichung (3) $E_{HOMO} = -4.97 \text{ eV}$ und $E_{LUMO} = -2.83 \text{ eV}$.

Die beiden Tetracene **101** und **142** wurden anschließend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften auf Absorption, Emission, Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute untersucht. Beide zeigen die für Tetracene typischen Absorptionsbanden im Bereich von 400-550 nm. Die intensivsten Signale $\lambda_{abs,max}$ liegen für das 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**) bei 463 nm, 492 nm und 523 nm und sind im Vergleich der Banden von **142** ($\lambda_{abs,max} = 458 \text{ nm}, 486 \text{ nm}, 520 \text{ nm}$) minimal bathochrom verschoben, was sich durch das etwas größere π -System von **101** erklären lässt.

Für die Messung der Emissionsspektren wurde mit einer Anregungswellenlänge von 480 nm gearbeitet. Die Maxima der Emissionsbanden liegen für **101** bei 528 nm, 567 nm und 612 nm, für **142** bei 534 nm, 574 nm und 622 nm. Anhand der Absorptionskanten wurden der energetische HOMO-LUMO-Abstand der Tetracene optisch bestimmt, welcher für mit 2.25 eV für **101** und 2.27 eV für **142** für beide Moleküle recht ähnlich ist.

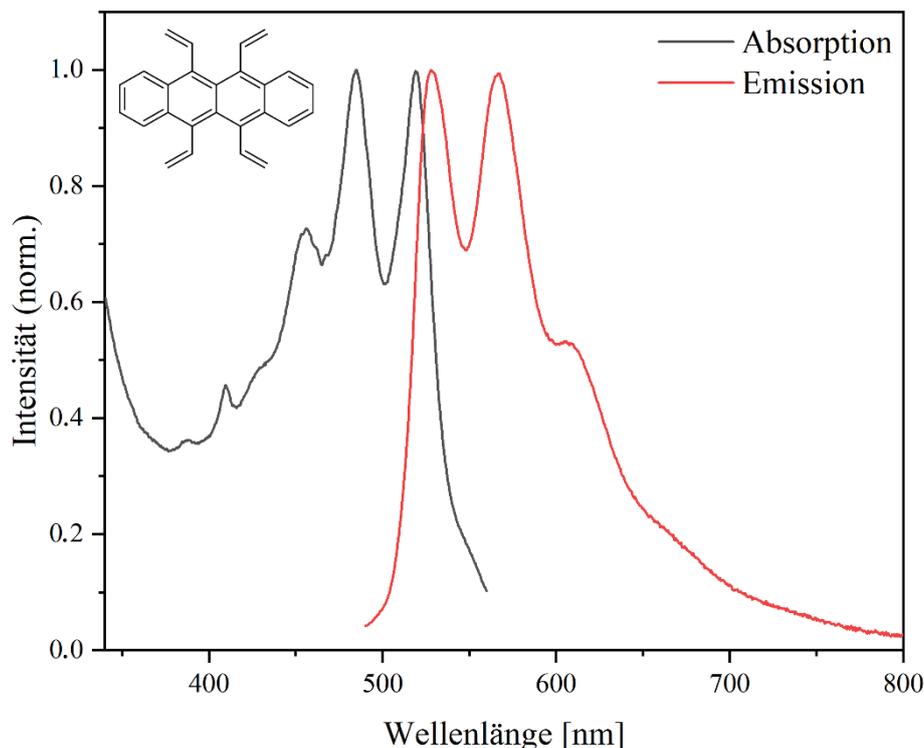


Abb. 3.62: Anregungs- und Emissionsspektrum von 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**).

In der Abb. 3.64 sind die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern über die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung der zwei Tetracene zu sehen. In beiden Fällen wurden die Moleküle mit einem 419 nm-Laser angeregt, die Detektion der Photonen fand bei 570 ± 5 nm statt. Beide linear aufgetragenen Spektren zeigen einen biexponentiellen Zerfallsverlauf mit einer Lebensdauer von $\tau_1 = 2.48$ ns und einer längeren Komponente $\tau_2 = 11.80$ ns für das Tetravinyltetracen (**146**). Für das Molekül **153** beträgt $\tau_1 = 3.30$ ns und $\tau_2 = 22.3$ ns.

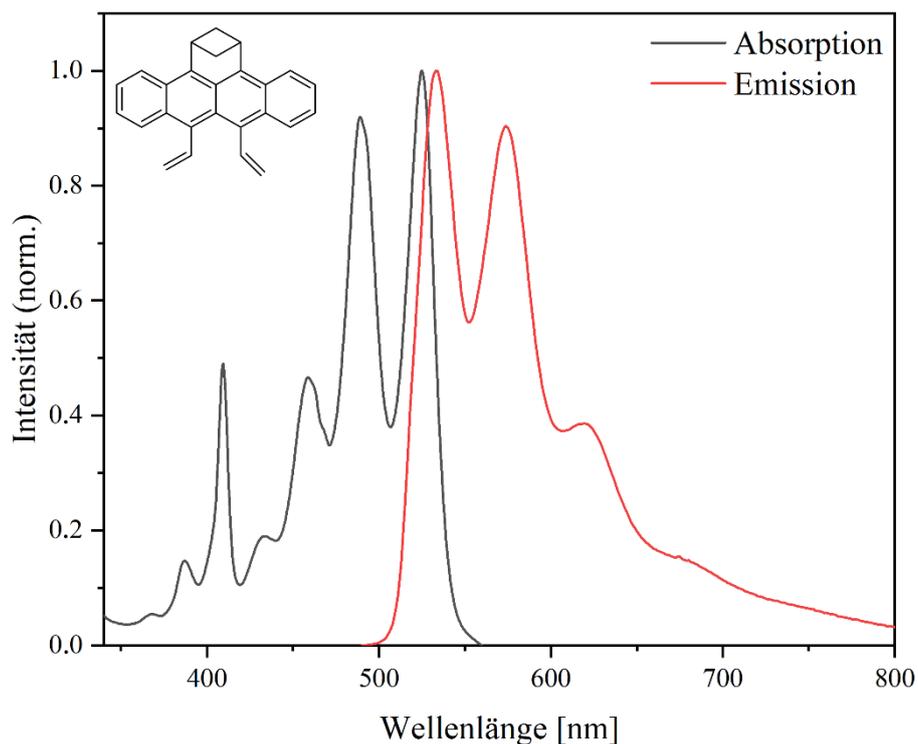


Abb. 3.63: Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung **142**.

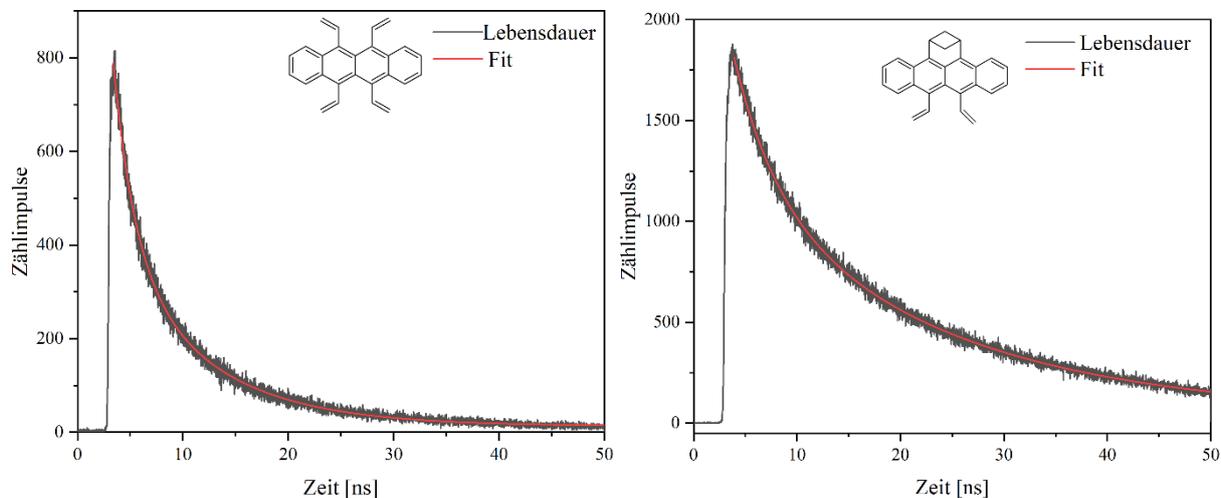


Abb. 3.64: Fluoreszenzlebensdauer von **146** (links) und **153** (rechts) in linearer Darstellung, gefittet mit einem biexponentiellen Zerfall.

Wie bereits bei Tetramethyltetracen (**100**) und Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) wurde die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel und der Integrale unter den Messkurven durchgeführt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Moleküle **101** und **146** sind im Vergleich zu den Tetracenen **100** und **98** sehr niedrig: Für das

Tetravinyltetracen (**101**) konnte nur eine Quantenausbeute von $\phi_{Fl} = 1.07\%$ gemessen werden, wohingegen für das Cyclisierungsprodukt **142** ein Wert von $\phi_{Fl} = 18.1\%$ gemessen werden konnte. Die zugehörigen Messkurven sind in Abb. 3.65 gezeigt.

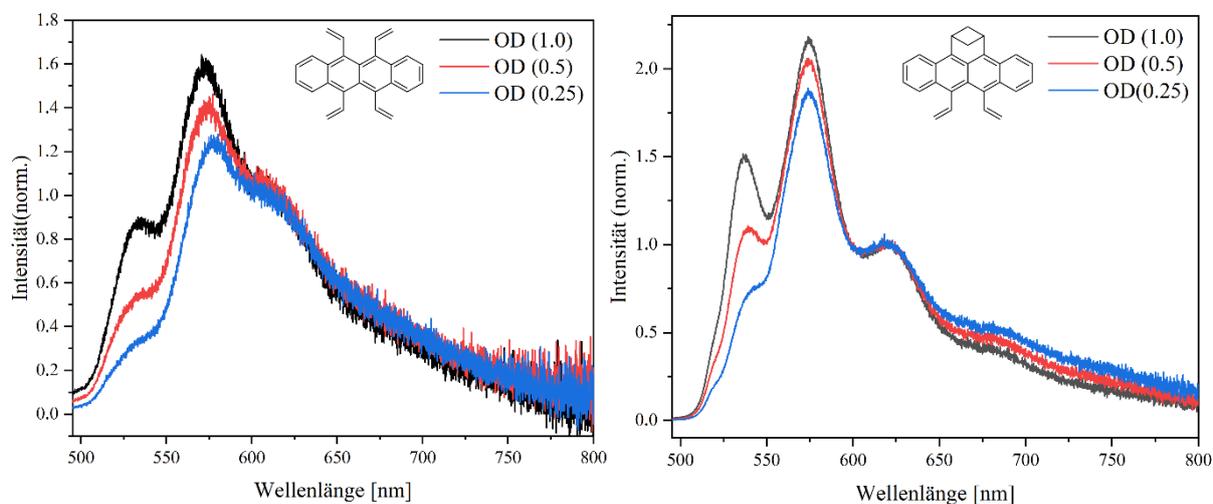


Abb. 3.65: Messung der Fluoreszenz zur Bestimmung der Quantenausbeute bei unterschiedlicher optischer Dichte der Tetracene **101** (links) und **142** (rechts). Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet.

Durch UV/VIS-Spektroskopie bei verschiedenen Analytkonzentrationen wurden die Tetracene **101** und **142** ebenfalls auf Eigenassoziation untersucht. Wie in den Abb. 3.66 und 3.67 zu sehen, liegt bei den Molekülen **146** und **153** in beiden Messungen keine Änderung der Absorptionsbanden vor, womit die Bildung von Aggregaten im untersuchten Konzentrationsbereich ausgeschlossen werden kann.

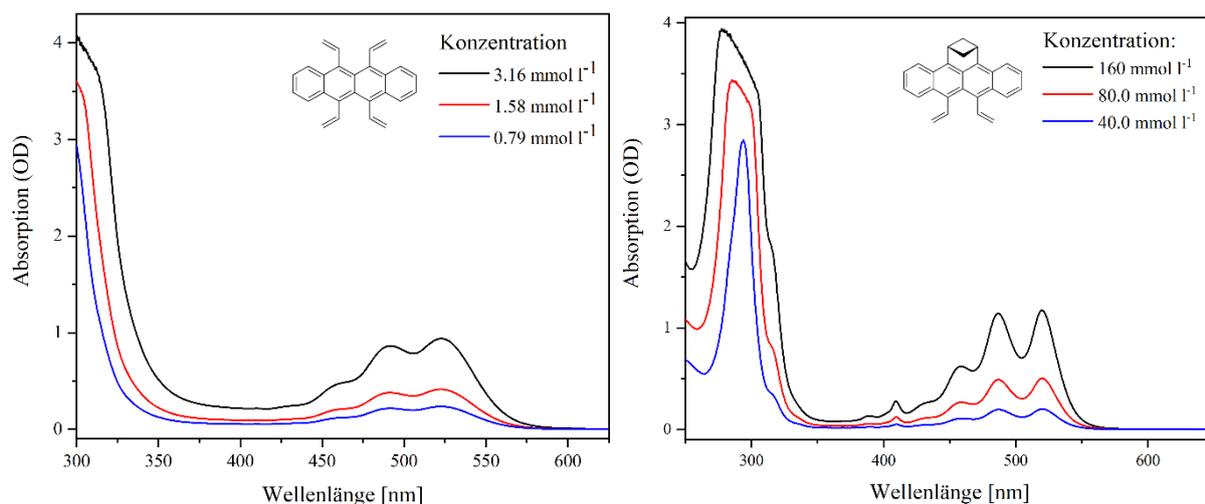


Abb. 3.66: Konzentrationsabhängige UV/VIS-Messungen von **146** (links) und **153** (rechts), gemessen in Chloroform.

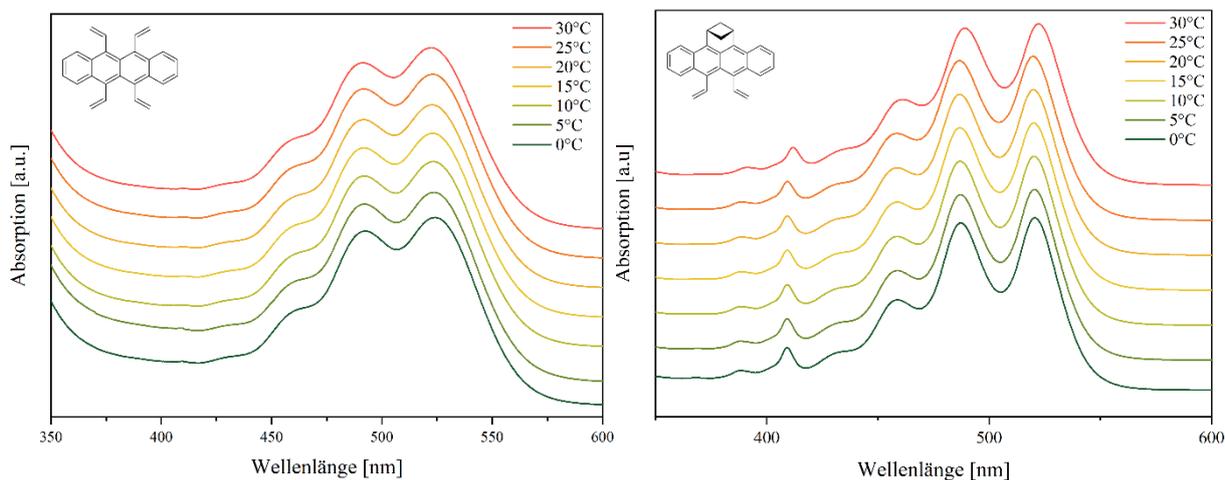


Abb. 3.67: Temperaturabhängige UV/VIS-Messungen von **146** (links) und **153** (rechts), gemessen in Chloroform.

Weiterhin wurden die Moleküle auf Solvatochromie untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 3.68 und 3.69 dargestellt. Aufgrund der geringen Polarität der beiden Tetracenderivate waren keine ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittel zu erwarten. Dies spiegelt sich auch in den erhaltenen Spektren wider: Es wurden nur kleine Verschiebungen der Absorptionsbanden in den verschiedenen Solvenzien beobachtet.

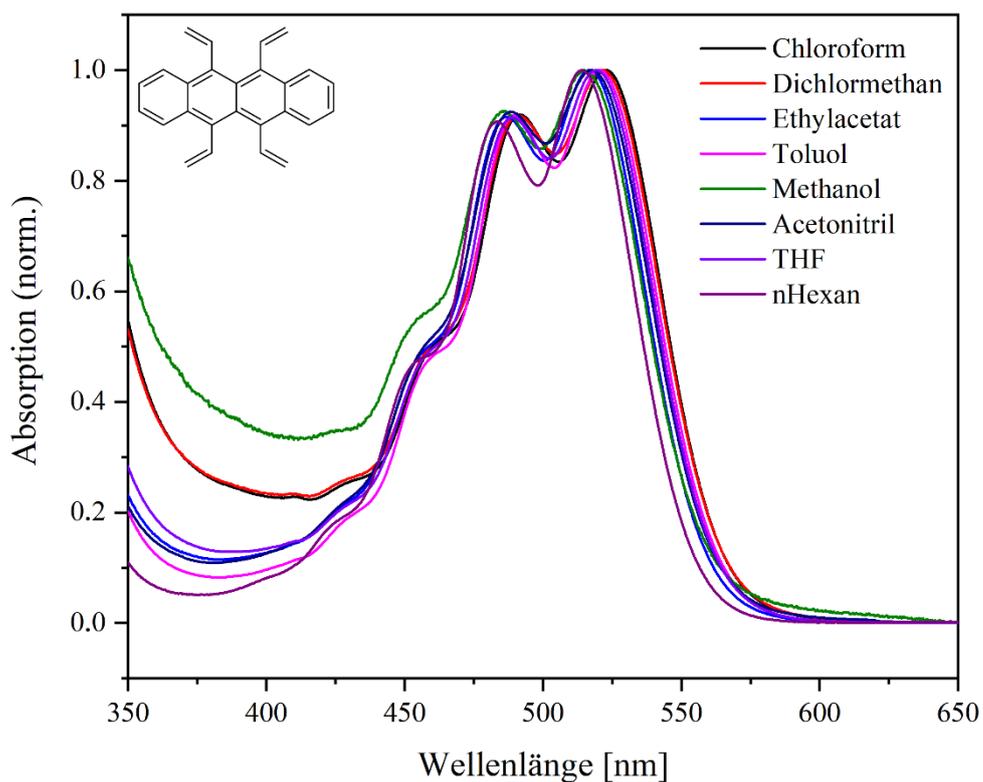


Abb. 3.68: Solvensabhängigkeit der Absorption von 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**).

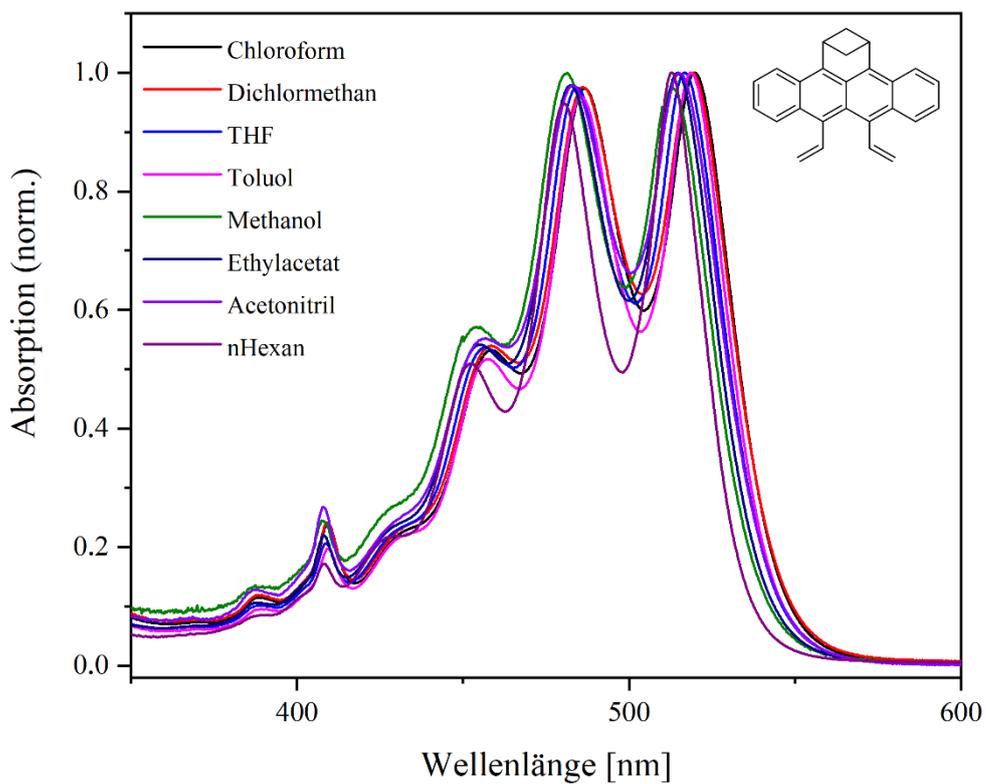


Abb. 3.69: Solvensabhängigkeit der Absorption von **142**.

3.4.3 Untersuchung der Stabilität gegenüber photoinduzierter Degradierung

Wie bereits die Tetracene **100** und **98** wurden auch die Tetracenderivate **101** und **142** mithilfe von UV/VIS-Spektroskopie im Hinblick auf ihre Stabilität gegenüber Licht ohne und mit Sauerstoffausschluss untersucht. Der Versuchsaufbau war identisch zu den Messungen in Kapitel 3.2.4. Als Lösungsmittel wurde auch hier Chloroform verwendet, welches im Fall der Messungen ohne Sauerstoff durch mehrere Zyklen der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast wurde. Bei den Zerfallskurven von **101**, gezeigt in Abb. 3.70 und 3.71, wurde die optische Dichte der intensivsten Bande bei 522 nm am Anfang der Messung auf den Wert 1 normiert. Das 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**) zeigte eine stark erhöhte Stabilität gegenüber photooxidativer Zersetzung im Vergleich zu Tetracen (**17**): Nach drei Stunden unter Licht- und Sauerstoffeinwirkung war noch über 70 % des Moleküls in der Lösung vorhanden, woraus sich eine Halbwertszeit von 4.5 Stunden ergibt (vgl. $t_{1/2}$ (**17**) = 50 min).

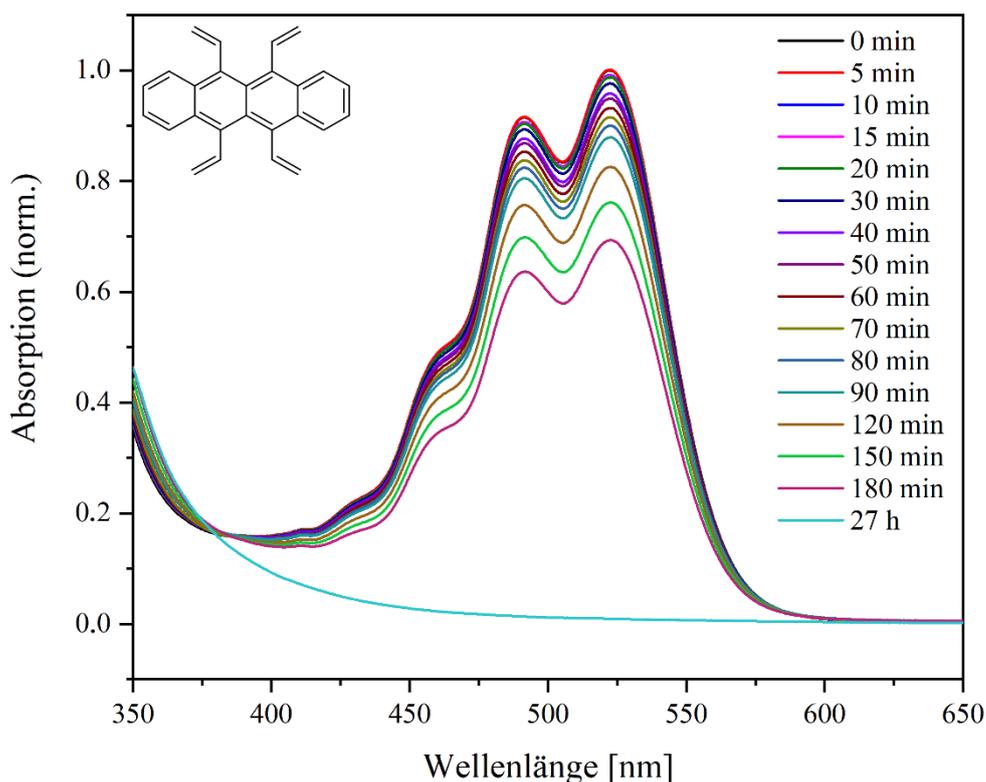


Abb. 3.70: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photodegradativen Stabilität von **101** unter Sauerstoffeinfluss.

Bei den Messungen von **101** ohne Sauerstoffeinwirkung zeigt sich, dass das Molekül unter diesen Bedingungen selbst nach 26 Stunden noch nicht vollständig degradiert ist. Mit einer

Halbwertszeit von 15 Stunden ist es um den Faktor 2.5 stabiler als das Tetrahydrocyclopenta[fg,op]tetracen (**98**).

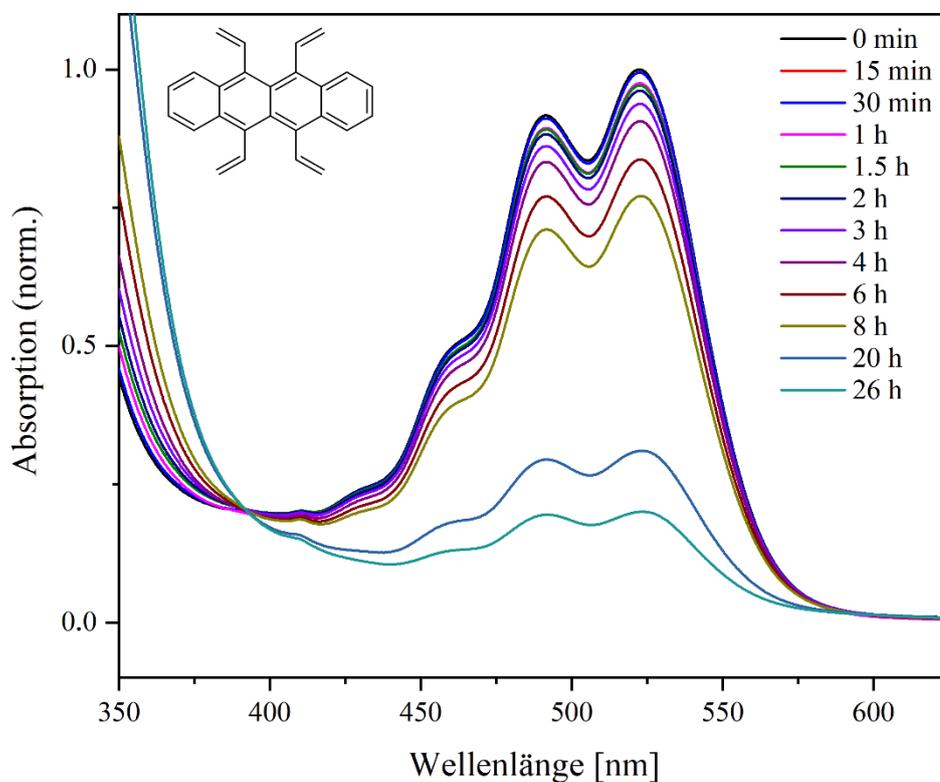


Abb. 3.71: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der Photostabilität von **101** ohne Sauerstoffeinfluss.

Auch das Molekül **142** wurde auf seine Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff untersucht und ist mit einer Halbwertszeit von 40 Minuten signifikant anfälliger für die Photooxidation als **101**. Für die Darstellung der Zerfallsspektren in Abb. 3.72 wurde das intensivste Signal (520 nm) bei $t = 0$ min auf den Wert 1 normiert. Bei der Wiederholung der Messungen unter sauerstofffreien Bedingungen mit entgastem Lösungsmittel näherten sich die Stabilität von **142** der des Moleküls **101** an: Nach 15 Stunden ist auch hier die Konzentration des Tetracenderivats um die Hälfte gesunken.

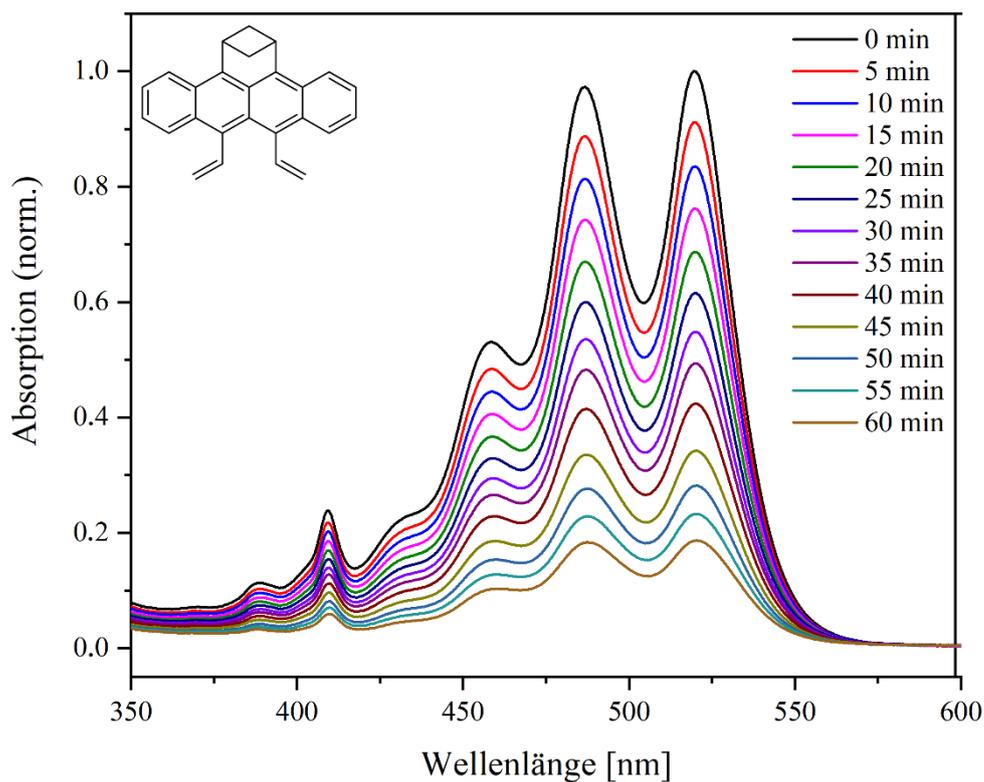


Abb. 3.72: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photodegradativen Stabilität von **142** unter Sauerstoffeinfluss.

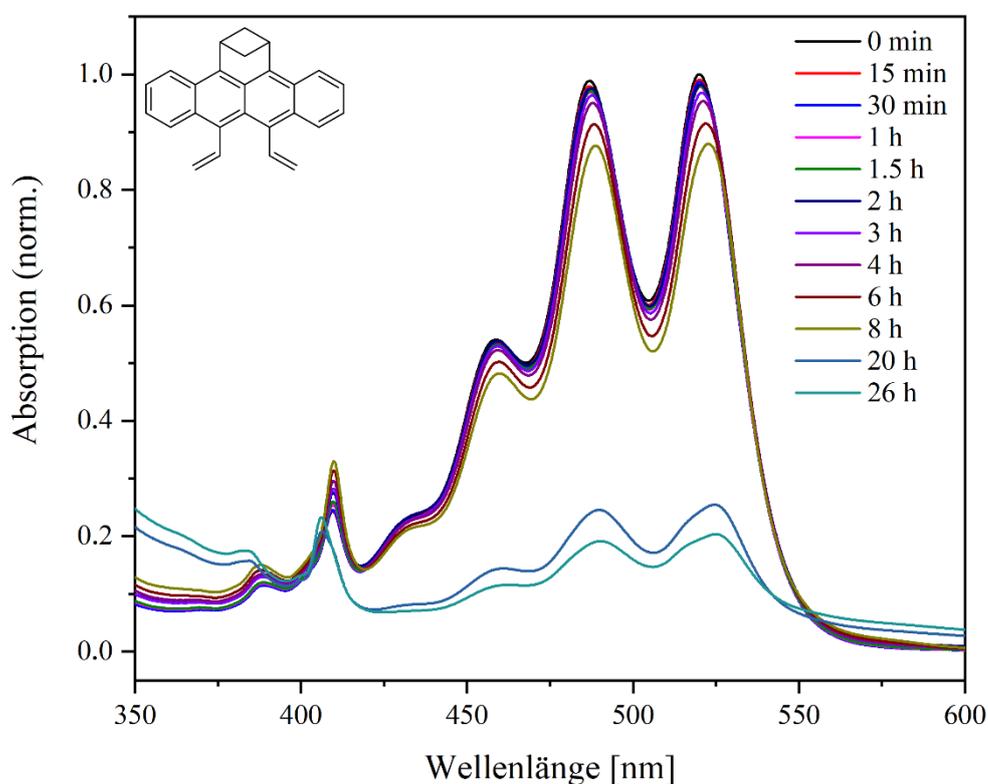


Abb. 3.73: UV/VIS-Spektren in Chloroform zur Untersuchung der photodegradativen Stabilität von **142** ohne Sauerstoffeinfluss.

3.5 Versuche zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracens

Um zum Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**99**) zu gelangen, wurde eine Ringschlussmetathese von **101** mit Grubbs (II) als Katalysator versucht.

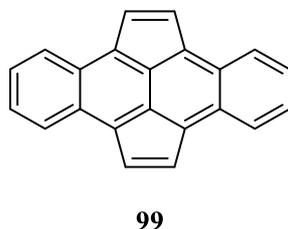


Abb. 3.74: Strukturformel von Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**99**).

Zwar sind Metathesereaktionen zum Aufbau von fünfgliedrigen Ringen weit bekannt und gut untersucht.^[253-255], bisher sind in der Literatur aber keine Beispiele für Cyclopentannulierungen an aromatischen Systemen über diesen Syntheseweg zu finden. Es finden sich aber mehrere Beispiele, in denen Benzannulierungen durch eine Ring-schließende Metathese (*ring-closing metathesis, RCM*) zu Produkten wie beispielsweise Phenanthren oder Helicenen in sehr guten Ausbeuten geführt haben.^[256-258] So gelang Iuliano *et al.* die Synthese von Phenanthren (**20**) über eine RCM ausgehend von verschiedenen 2,2'-Divinylbiphenyl **146** unter milden Bedingungen durch Verwendung des Grubbs-Olefinmetathese-Katalysators der zweiten Generation.

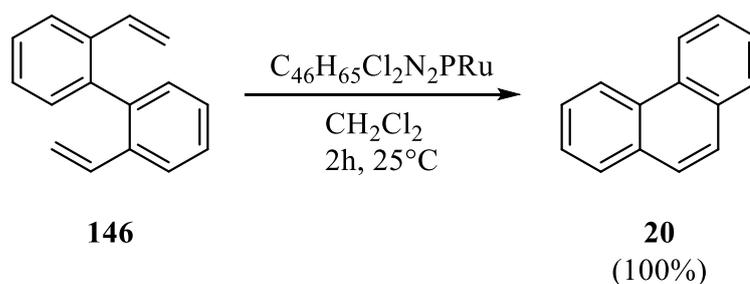


Abb. 3.75: Synthese von Phenanthren (**20**) über eine Olefinmetathese nach Iuliano *et al.*^[256]

Diese Beobachtungen bilden die Basis für die folgende Reaktion, in der versucht werden soll, durch eine palladiumkatalysierte Olefinmetathese das pentannulierte Tetracen **135** zu synthetisieren.

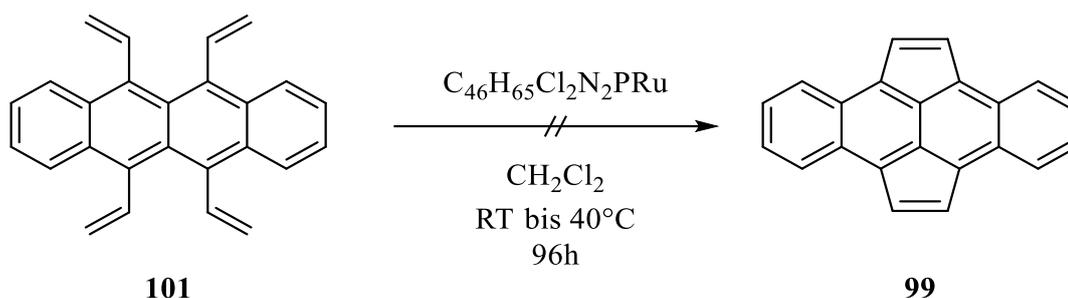


Abb. 3.76: Versuchte Ringschluss-Metathese des 5,6,11,12-Tetravinyltetracens (**101**).

Hierfür wurde das Tetracen **101** in trockenem und entgastem Dichlormethan gelöst und mit 5, 7 und 10 Gewichts-% an Katalysator versetzt. In der Literatur findet man über die Menge des verwendeten Katalysators verschiedene Angaben. Diese reichen von 4-10 % Katalysatorladung. Die allgemeine Tendenz zeigt allerdings, dass prinzipiell eine möglichst geringe Menge an Katalysator zu besseren Ausbeuten führt. Generell scheinen Olefinmetathese-Reaktionen eher bei niedrigeren Temperaturen zu funktionieren, da bei hohen Temperaturen eine Zersetzung des Katalysators stattfindet. Aber auch die Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer brachte keinen Erfolg. Nach zwei Tagen Reaktionszeit färbte sich die Reaktionslösung schwarz, vermutlich hervorgerufen durch die Polymerisation des Edukts. Im entstandenen schwarzen Feststoff konnte kein Hinweis auf das Produkt der Metathese gefunden werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde, in Anlehnung an die Arbeit von J. Auerswald, ausgehend von **98** versucht, durch Oxidation oder Halogenierung der Ethylenbrücken und anschließende Eliminierung der entstandenen Abgangsgruppen, Zugang zum ungesättigten Analogon des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**), Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**99**) zu erhalten.

Erste Versuche von J. Auerswald zur Synthese von **99** über eine Dehydrierung der Alkylsubstituenten von **98** mit DDQ^[259] oder über das Dianion nach der Methode von Harvey *et al.*^[260] führten zur Zersetzung oder Polymerisierung des Tetracens. Auch durch eine Wohl-Ziegler-Bromierung und eine Oxidation mit Kaliumdichromat bildete sich nicht das gewünschte Produkt, sondern entweder eine nicht trennbare, komplexe Mischung aus mehreren Substitutionsprodukten oder andere Oxidationsprodukte wie ein Säureanhydrid in sehr geringen Ausbeuten.^[197]

Somit mussten neue Möglichkeiten zur Synthese von **99** gefunden werden. Eine Möglichkeit ergibt sich aus der Funktionalisierung der Ethylenbrücken durch Hydroxyfunktionen, durch welche anschließend die Möglichkeit gegeben ist, Abgangsgruppen für die Eliminierung zum Olefin, zum Beispiel durch Tosylierung der Alkoholfunktion, zu generieren. Da die Hydroxygruppen nicht direkt eingeführt werden können, bot sich die Oxidation mit Bleitetraacetat in Essigsäure nach der Vorschrift von Cason *et al.*^[261] zur Anbindung von Essigsäureestern an die Alkylsubstituenten an. Die Reaktionsbedingungen der Oxidation, sowie die nachfolgende Esterspaltung wurden zuvor an Pyracen (**139**) erfolgreich mit einer Ausbeute von 27 % bzw. 21 % getestet. Dazu wurde das Edukt **139** in Eisessig vorgelegt, auf 60 °C erhitzt und anschließend portionsweise Bleimennige zur rotbraunen Lösung gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde so lange bei 60 °C gerührt, bis mittels Iod-Stärke-Papier kein Bleitetraacetat in der Lösung mehr nachgewiesen werden konnte. Die Produkte **147**, sowie die nach der Esterspaltung unter basischen Bedingungen erhaltenen Diole **148** konnten jeweils nur als Isomergemische erhalten werden.

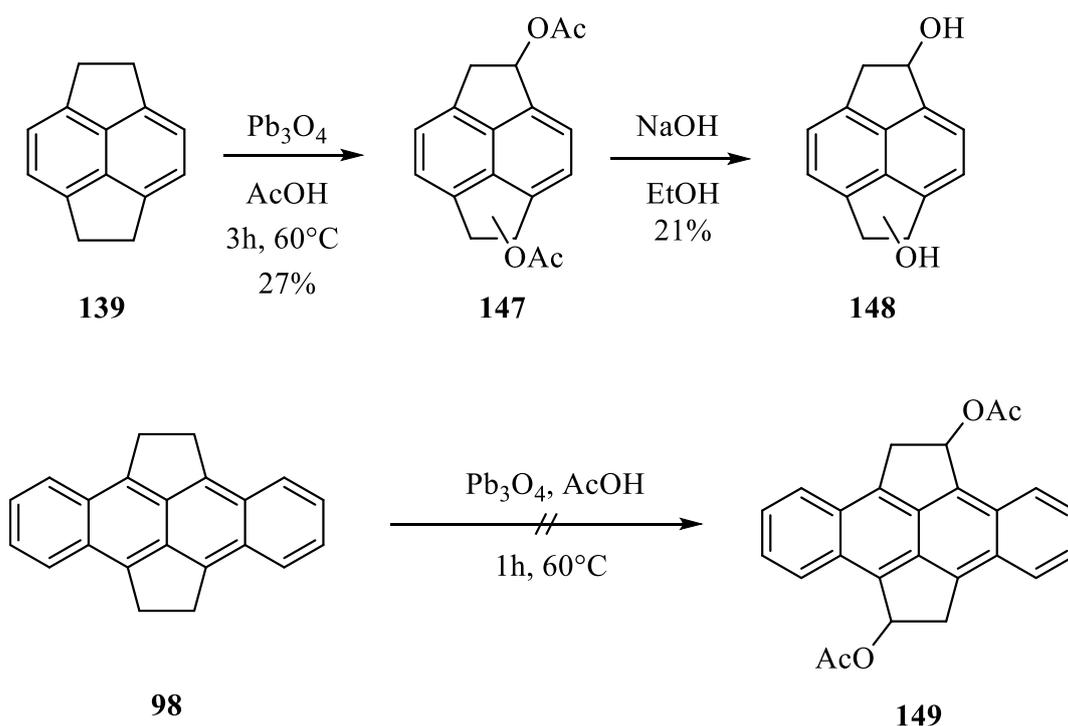


Abb. 3.77: Oxidation von Pyracen (**139**) mit Pb_3O_4 und Eisessig. Aus Ersterem konnten die Produkte **147** erhalten werden, die anschließend zu den Diolen **148** umgesetzt wurden. Die Reaktion von Tetracen **98** unter gleichen Bedingungen gelang hingegen nicht.

Unter gleichen Bedingungen, allerdings unter Licht- und Sauerstoffausschluss, wurde auch das Tetracen **98** mit Pb_3O_4 in Essigsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Rohprodukts wurde versucht, dieses durch Säulenchromatographie aufzureinigen. Der hellbraune Rückstand war allerdings sehr schlecht löslich und lediglich mit Ethylacetat konnte eine gewisse Trennung erreicht werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der isolierten Substanz lieferte allerdings keinen Hinweis auf das gewünschte Produkt.

Insgesamt erwies sich die Oxidation der Alkylsubstituenten des Tetracens **98** als äußerst herausfordernd. Dies liegt an dem Tetracen selbst: Zum einen ist die Löslichkeit von **98** in den meisten Lösungsmitteln sehr begrenzt, zum anderen neigt das Molekül in Gegenwart von Sauerstoff und vermutlich auch von Oxidationsmitteln zur Oxidation des aromatischen Tetracengerüsts, was eine effektive und selektive Funktionalisierung der deutlich unreaktiveren Alkylkette unwahrscheinlich werden lässt. Im Zuge dieser Überlegung wurde dazu übergegangen, eine geeignete Funktionalisierung der Ethylenbrücken vor dem Aufbau der Tetracengerüsts zu versuchen.

Hierzu wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Ausgehend von dem bereits synthetisierten Pyracen (**139**) wurde versucht, die CH_2 -Gruppen der Ethylbrücken zu oxidieren, um anschließend Zugang zu geeigneten Abgangsgruppen, wie beispielsweise Tosylaten, zu haben. Als Oxidationsmittel wurden Kaliumchromat, Chrom(VI)oxid und DDQ verwendet. Lediglich mit Chrom(VI)oxid wurden Spuren der Dione **151a** und **151b** isoliert. Da aber keiner der Ansätze die Oxidationsprodukte im verwertbaren Maßstab lieferte, wurden diese Strategie verworfen.

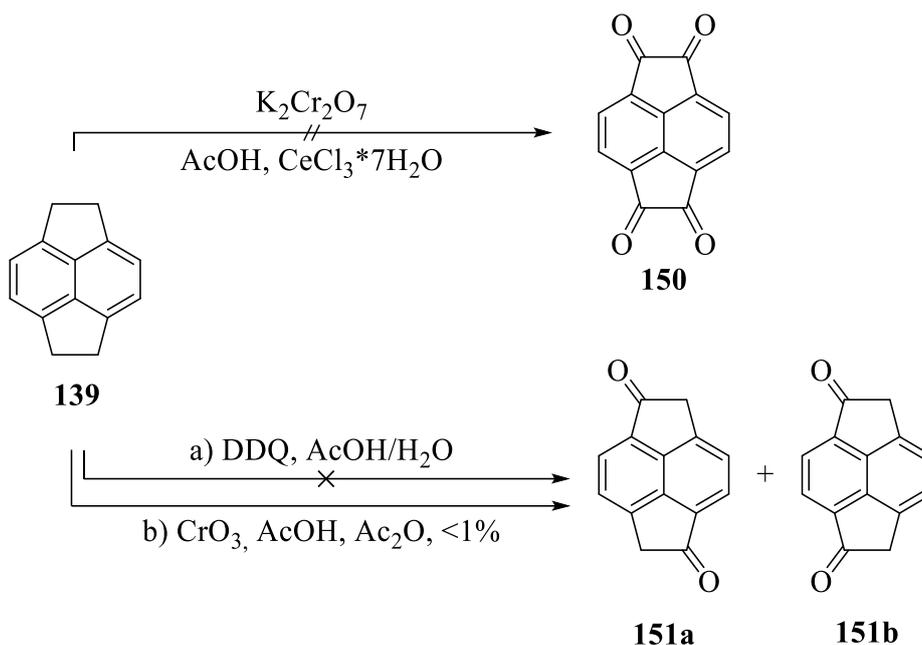


Abb. 3.78: Versuche zur Oxidation der Ethylenbrücken von Pyracen (**139**) mit Kaliumchromat, Chrom(VI)oxid und DDQ.

Bessere Ausbeuten lieferte dagegen die Vorschrift von Tagami *et al.* zur Synthese des 1,2-Diketopyracens.^[262] Wie im ersten Schritt zur Synthese des unfunctionalisierten Pyracens (**132**) wurde hier eine doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Acenaphthen durchgeführt. Die Reaktion wurde zunächst mit Aluminium(III)chlorid und Oxalyldichlorid versucht, es konnte jedoch nach 24 Stunden Reaktionszeit keine merkliche Umsetzung von **133** beobachtet werden. Daher wurde **133** unter den gleichen Bedingungen mit den deutlich reaktiveren Reagenzien Aluminiumbromid und Oxalyldibromid (**152**) in 1,2,4-Trichlorbenzol umgesetzt. Das leuchtend gelbe Produkt **153** wird mit einer Ausbeute von 31 % erhalten. (Abb. 3.79).

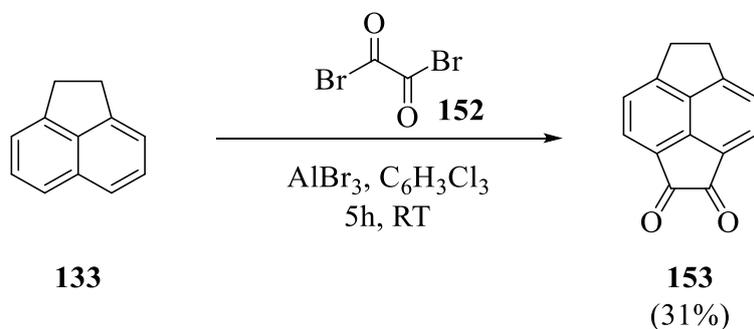


Abb. 3.79: Doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Acenaphthen (**133**) zu **153**.

Zur Synthese des Tetraketopyracens (**150**) wurde zunächst das 5,6-Dibrom-5,6-dihydrocyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2-dion (**154**) mit NBS und Benzoylperoxid als Radikalstarter in Chloroform nach der Vorschrift von Abdourazak *et al* synthetisiert.^[263] Nach vollständiger Umsetzung des Edukts und Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde der dunkelrote Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Ausbeute der Bromierung war mit 23 % moderat und ist auf die mehrmalige Säulenchromatographie des Rohprodukts mit vielen Mischfraktionen zurückzuführen. Der nächste Schritt zur Darstellung von **150** mit Silbernitrat in Acetonitril zum Nitrat-Ester und die anschließende Umsetzung von diesem zum gewünschten Produkt gelang dann jedoch nicht. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung verblieb im Kolben ein unlöslicher brauner Rückstand, so dass der Ansatz verworfen wurde.

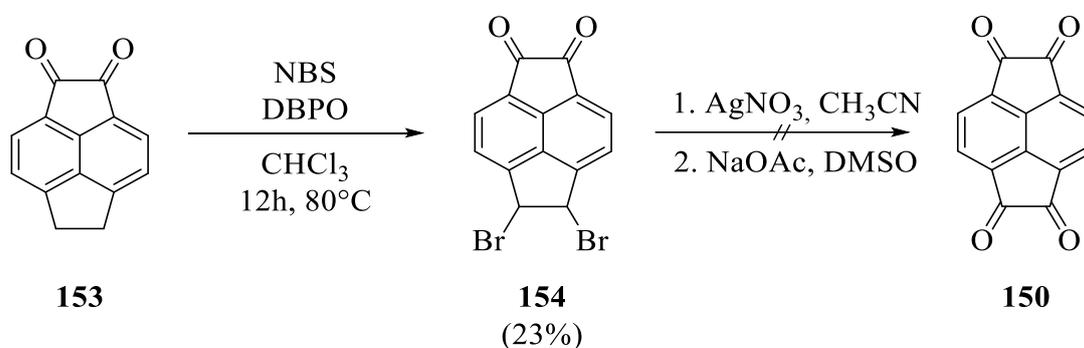


Abb. 3.80: Synthese von 5,6-Dibrom-5,6-dihydrocyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2-dion (**154**) und versuchte Synthese des Tetraons **150**.

Eine zweite Möglichkeit zur Synthese von **150** wurde nach einer adaptierten Vorschrift von Rabideau *et al.*^[264] versucht. Es wurden das Diketopyracen **153** zusammen mit Benzylselensäureanhydrid (**155**) vorgelegt, im Stickstoffstrom mit Benzylchlorid versetzt und für 72 Stunden erhitzt. Die Reaktionslösung war zunächst trüb, wurde aber in der Hitze nach und nach klar. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert und anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt werden konnte. Die Ausbeute von **150** war mit 90 % zufriedenstellend.

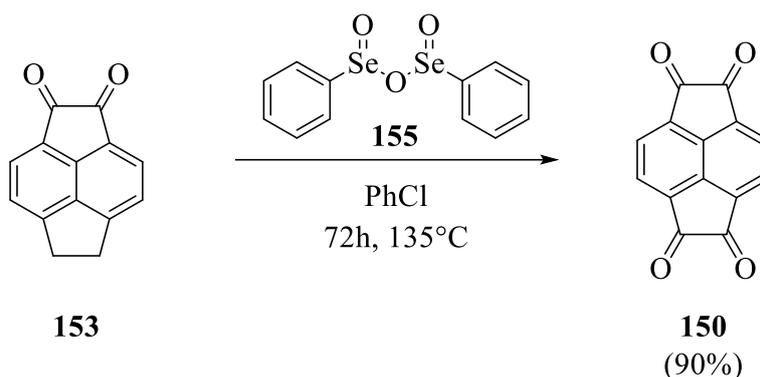


Abb. 3.81: Synthese des Cyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2,5,6-tetraons (**150**).

Weiterhin wurden verschiedene Bromierungsversuche an den aromatischen Positionen des Cyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2,5,6-tetraons (**150**) durchgeführt, um in nachfolgenden Reaktionen, ähnlich der Synthese von **98**, das Aromatengerüst aufzubauen. Problematisch ist hierbei, dass bedingt durch die elektronenziehenden Ketogruppen in den Brücken die aromatischen Ringe des Moleküls elektronisch deaktiviert sind. Bromierungen an Aromaten verlaufen allerdings am besten mit einem Bromierungsreagenz und einer Lewis-Säure, wie Zinkchlorid oder Eisenchlorid, über eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion. Diese ist allerdings mit elektronenarmen Aromaten nur schwer möglich. Deshalb wurde versucht, diese Reaktion unter sauren Bedingungen mit verschiedenen starken Bromierungsreagenzien wie NBS oder Dibromisocyanosäure (DBI) durchzuführen. In allen Reaktionsversuchen ließen sich aber nach einer Stunde Reaktionsdauer weder Edukt noch das gewünschte Produkt nachweisen, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich das Edukt noch vor Reaktion im sauren Medium zersetzt. Eine Umsetzung des Cyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2,5,6-tetraons (**150**) zum 3,4,7,8-Tetrabromcyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2,5,6-tetraon (**156**) ist bisher noch nicht gelungen. Alle bisher versuchten Reaktionsbedingungen sind in Abb. 3.82 zusammengefasst.

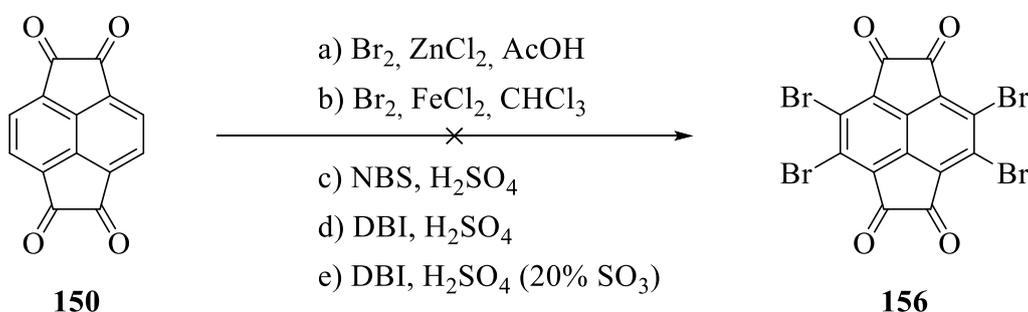


Abb. 3.82: Durchgeführte Bromierungsversuche zur Synthese von **156**.

3.6 Vergleich der elektronischen und optischen Eigenschaften von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen, Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen, 5,6,11,12-Tetravinyl-tetracen und (1S,3S)-8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen

Im Folgenden werden die bereits in den vorherigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse der einzelnen Tetracene **100**, **98**, **101** und **142** zur Veranschaulichung miteinander verglichen.

3.6.1 Elektronische und optische Eigenschaften

Bei der Betrachtung der energetischen Lagen der HOMOs und der LUMOs der untersuchten Substanzen zeigt sich, dass bei allen alkyl- und vinylsubstituierten Tetracenen **98**, **100**, **101** und **142** eine Anhebung beider Grenzorbitale (0.53 – 0.76 eV für das HOMO, 0.30 – 0.70 eV für das LUMO) im Vergleich zum nicht substituierten **17** stattgefunden hat. Für Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) wurde die Lage des LUMOs durch die durch CV-Messung ermittelte HOMO-Energie und die optisch bestimmte Bandlücke $E_{g, \text{optisch}}$ bestimmt. Der Befund ist im Einklang mit der Literatur, wonach durch diese Art von Substituenten zunächst eine Destabilisierung des Moleküls zu erwarten ist. Auffällig ist der Unterschied zwischen den Molekülen **100** und **98**. Obwohl die eigentliche „Länge“ der Alkylsubstituenten sich nicht ändert, sind HOMO und LUMO von **98** um 0.26 eV bzw. 0.37 eV angehoben, was mit der durch die Ethylbrücke verursachten Spannung auf den Tetracenkern in Verbindung gebracht werden kann.^[265] Molekül **101** hingegen besitzt die energetisch niedrigsten Grenzorbitale, was aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Vinylgruppen in Relation zu den Molekülen **100** und **98** sinnvoll erscheint. Es wurde jedoch, auch aufgrund der erhöhten Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff, angenommen, dass die Absenkung des HOMOs und des LUMOs bei diesem Molekül etwas deutlicher ausfällt.

Die energetische Lage der Grenzorbitale von **100**, **98**, **101** und **17** sind in Abb. 3.83 nochmals graphisch dargestellt.

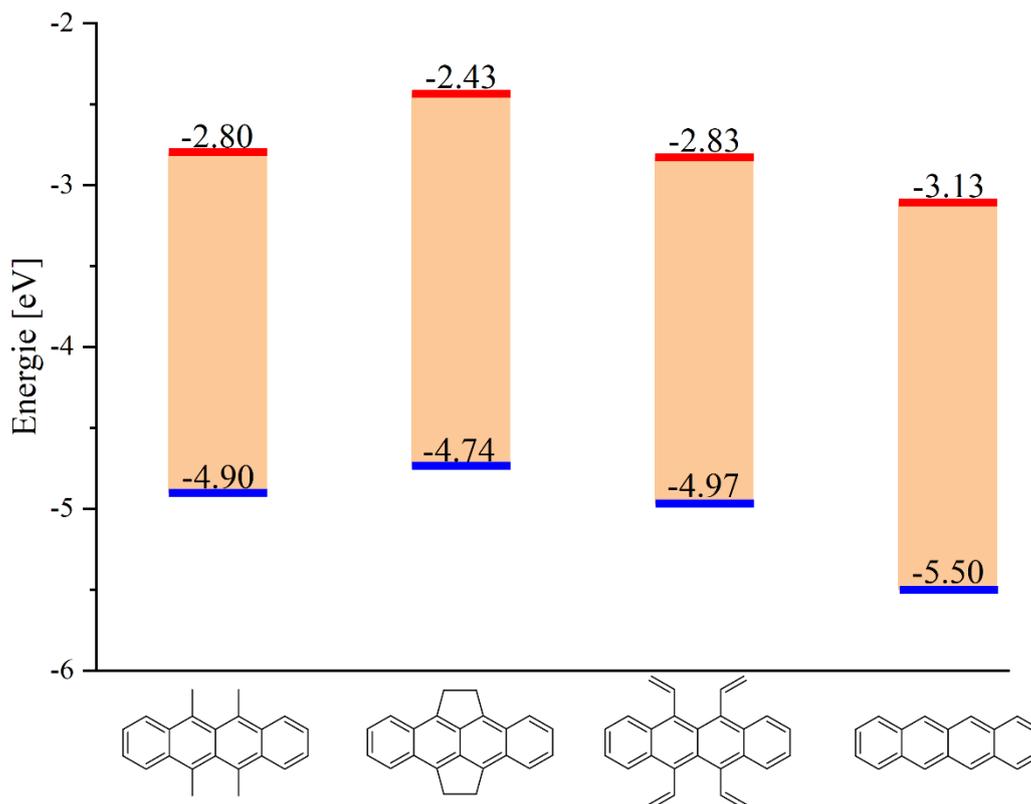


Abb. 3.83: Vergleich der energetischen Lage der HOMOs (blau) und der LUMOs (rot) der synthetisierten Tetracenderivate **100**, **98** und **101** mit dem unsubstituierten Tetracen (**17**). In Orange ist der HOMO-LUMO-Abstand eingezeichnet.

Alle untersuchten Tetracene zeigen das für Acene typische Absorptionsbandenmuster, wobei die Absorptionsbanden im Vergleich zu **17** deutlich rotverschoben sind. Die größte Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen sind bei Molekül **100** zu beobachten, dessen Spektrum um 60 – 85 nm weiter im bathochromen Bereich liegt. Die aus den Absorptionskanten $\lambda_{\text{Abs,onset}}$ berechneten Werten für den HOMO-LUMO-Abstand $E_{\text{g,optisch}}$ stimmen gut überein. Insgesamt liegen alle Abstände in einem Bereich, der für Tetracene typisch ist.^[145, 266] Interessant ist auch der Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute der entsprechenden Substituenten. Bei den Tetracenen **100** und **98** ist diese mit 85 % bzw. 70 % sehr hoch, während bei dem Tetracen mit vier Vinylsubstituenten nur eine sehr geringe Quantenausbeute (1 %) beobachtet wurde. Das Molekül **142**, welches sowohl zwei Vinyl-, als auch Alkylsubstituenten besitzt, liegt mit 18 % mit Tetracen (10 %^[266]) im Bereich dazwischen. Alle gemessenen und berechneten Werte sind tabellarisch in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Gemessene und berechnete Werte der optischen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle **100**, **98**, **101**, **142** und **17**.

	$\lambda_{Abs,max}$ [nm]	$\lambda_{Em,max}$ [nm]	$\lambda_{Abs,onset}$ [nm]	E_g optisch [eV]	$E_{g,CV}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ϕ_{FL}
100	481, 513, 550	574, 611, 662	570	2.18	2.10	-4.90	-2.80	85 %
98	454, 495, 521	525, 568, 614	529	2.34	-	-4.74	-2.43 ^a	70 %
101	463, 492, 523	528, 567, 612	551	2.25	2.14	-4.97	-2.83	1 %
142	458, 486, 520	534, 574, 622	546	2.27	-	-		18 %
17	419, 445, 474	512, 550 ^[266]	485	2.56	2.40 ^[266]	-5.50 ^[266]	-3.10 ^[266]	10 % ^[266]

3.6.2 Stabilität gegenüber photoinduzierter Zersetzung

Vergleicht man die Stabilität der Tetracene **98**, **100**, **101**, **142** gegenüber Lichteinstrahlung mit der Stabilität von **17**, ergibt sich ein interessantes Gesamtbild. Bei den Messungen, die unter Sauerstoffeinfluss durchgeführt wurden, sticht vor allem das 5,6,11,12-Tetravinyltetracene (**101**) hervor. Während die anderen Derivate Halbwertszeiten von 20 Minuten (**98**), 37 Minuten (**100**) und 40 Minuten (**142**) aufweisen und somit noch schneller mit Sauerstoff zu den entsprechenden Endoperoxiden reagieren als Tetracene (**17**, 50 Minuten), ist die Konzentration von **101** erst nach 4.5 Stunden um die Hälfte abgesunken. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Kim *et al.* an 6,13-Diprop-1-enyl substituierten Pentacenen gemacht.^[267] Die Pentacenderivate waren erst nach drei Tagen komplett oxidiert, wohingegen die Halbwertszeit von **18** bei nur drei Minuten liegt. Vermutet wurden hier zum einen sterische Gründe, da die ungesättigten Seitengruppen den Angriff des Sauerstoffs an das aromatische

Gerüst hindern, zum anderen aber auch eine thermodynamische Stabilisierung durch das ausgedehntere π -System.^[267]

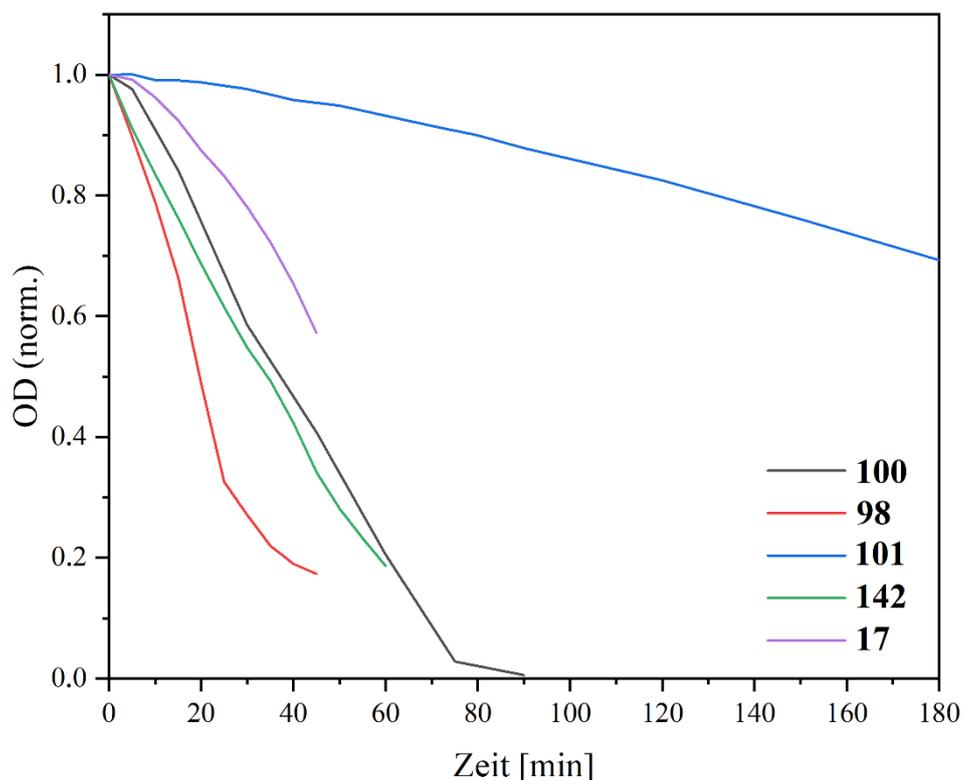


Abb. 3.84: Vergleich der Stabilität der Tetracene **100**, **98**, **101**, **142** und **17** unter Licht- und Sauerstoffeinfluss.

Diese Erklärung könnte auch für die beobachtete Stabilität von 5,6,11,12-Tetravinylteracen (**101**) zutreffen. Der in Abb. 3.85 gezeigte, biradikalische Zustand von **101** wird durch Resonanz mit den Vinylgruppen stabilisiert, wodurch die Bildung des Endoperoxides oder die Bildung des Dimers erschwert wird.

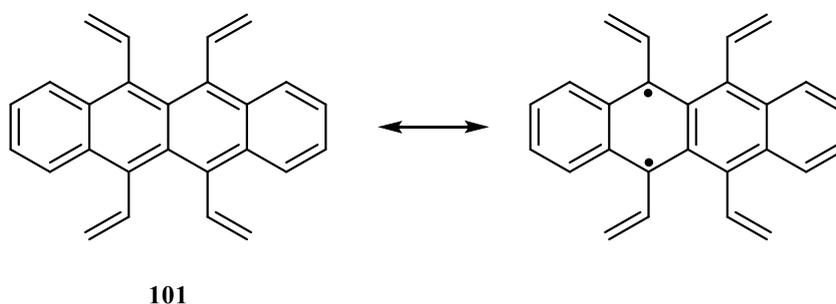


Abb. 3.85: **101** und resonanzstabilisierter biradikalischer Zustand von **101**.

Bei den Messungen, die durch mehrmaliges Entgasen der Probenlösung unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt wurden, zeigen ausnahmslos alle untersuchten Tetracene eine

deutlich höhere Halbwertszeit als das nicht substituierte Analogon **17**. Am stabilsten sind die Verbindungen **101** und **142** mit einer Halbwertszeit von 15 Stunden, gefolgt von **100** mit 12.5 Stunden und **98** mit 8 Stunden. Die Konzentration von **17** ist dagegen schon nach zwei Stunden um die Hälfte abgesunken.

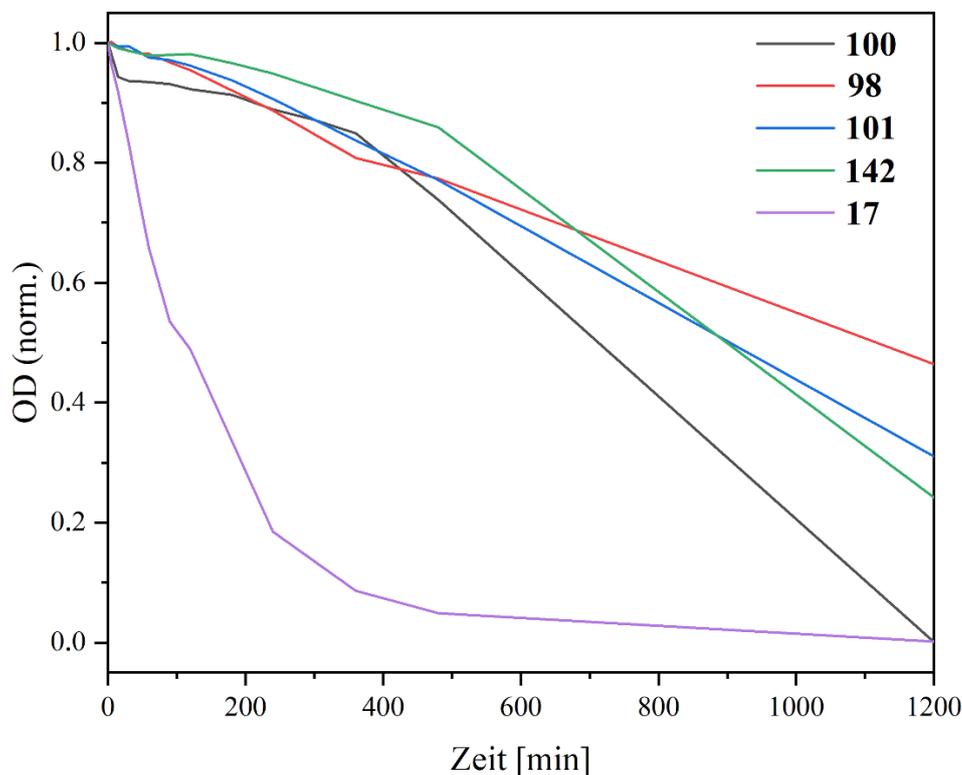


Abb. 3.86: Vergleich der Stabilität der Tetracene **100**, **98**, **101**, **142**, und **17** unter Lichteinfluss, aber ohne die Einwirkung von Sauerstoff

Unter diesen Voraussetzungen wird angenommen, dass sich unter Lichteinstrahlung hauptsächlich die Dimere der Verbindungen **98**, **100**, **101** und **142** bilden. Im Vergleich zum Tetracen (**17**) findet diese Reaktion jedoch signifikant langsamer statt. Hierfür können unterschiedliche Ursachen diskutiert werden. Durch die Substitution mit Alkylketten an den Positionen 5, 6, 11 und 12 des Tetracengrundgerüsts ist eine Stabilisierung des biradikalischen Zustands durch Hyperkonjugation der Radikale mit den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff der Substituenten bei den Derivaten **98**, **100** und **141** plausibel (s. Abb. 3.87, links). Bei Derivat **101** kann, wie weiter oben bereits diskutiert, die Resonanz des Radikals mit den π -Orbitalen der Vinylgruppe der Grund für die Stabilisierung des biradikalischen Charakters des Moleküls sein (s. Abb. 3.87, rechts).

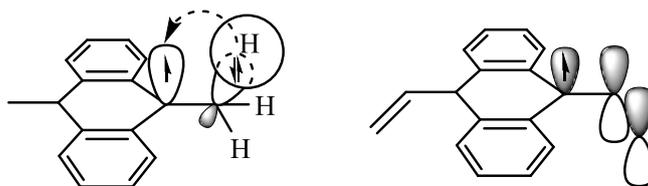


Abb. 3.87: Hyperkonjugation (links) des Radikals mit der Methylgruppe und Resonanz (rechts) des Radikals mit den π -Orbitalen der Vinylgruppe, schematisch dargestellt.

Weiterhin werden auch sterische Gründe in der Reaktionskinetik eine Rolle spielen. Die Dimerisierung von Tetracenen folgt einem Radikalmechanismus (s. Kapitel 1.6) und findet in Folge dessen ausschließlich an den mittleren Ringen der Tetracene statt.^[101] Diese Positionen sind in den Derivaten **98**, **100**, **101** und **142** in Vergleich zu **17** durch die zusätzlichen Substituenten sterisch gehindert. Innerhalb der betrachteten Derivate ist ein Trend zu erkennen: 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**), das Molekül, welches im Vergleich mit den anderen Derivaten die kleinsten Substituenten und dadurch auch die geringste sterische Hinderung aufweist, ist erwartungsgemäß das instabilste der synthetisierten Tetracene unter diesen Bedingungen. 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**) und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1-1,3-methanobenzo[fg]tetracen (**142**) sind etwas stabiler, was durch die größeren Alkyl- bzw. Vinylreste zu erklären ist.

Die höhere Stabilität von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**98**) kann ebenfalls durch die größeren Alkylreste im Vergleich zu **100** erklärt werden. Weiterhin muss hier die veränderte Geometrie des Dimers in die Betrachtung miteinbezogen werden. Die Kristallstruktur von **98** zeigt ein planares Molekül mit deutlich längeren C-C-Bindungslängen an den Ethylbrücken. Durch die Reaktion zum Dimer ist eine planare Geometrie des Tetracengerüsts aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Brückenkopfatoms nicht mehr gegeben und die gespannte Ethenbrücke muss verzerrt angeordnet werden (s. Abb. 3.88). Durch diese zusätzliche ungünstige Anordnung im Dimer kann die höhere Stabilität des Monomers im Vergleich mit den anderen Derivaten begründet werden.

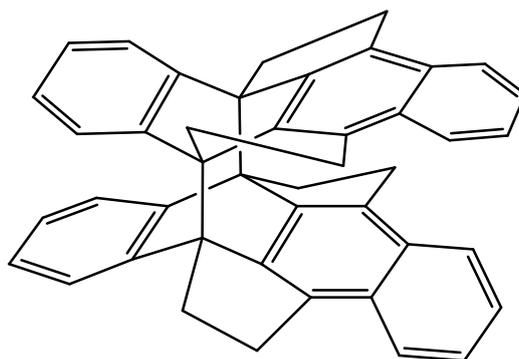


Abb. 3.88: Mögliche Geometrie des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene-Dimers.

Allgemein lässt sich sagen, dass zur Diskussion der Stabilität von Tetracenderivaten nicht allein die Betrachtung der Grenzorbitale ausreicht, sondern auch andere Aspekte wie sterische Effekte und elektronische Wechselwirkungen einbezogen werden müssen. Es wurde gezeigt, dass, wie in der Literatur beschrieben, die Substitution von Tetracene mit elektronenschiebenden Resten wie Alkyl- oder Vinylgruppen zu einer Erhöhung der Grenzorbitalenergien und damit zur Destabilisierung des Moleküls führt. Die für Tetracene typischen Abbaureaktionen unter Lichteinstrahlung zum Endoperoxid mit Sauerstoff und zum Tetracendimer ohne Sauerstoff konnten aber deutlich verlangsamt werden. Als Ursache hierfür die Stabilisierung des diradikalischen Zustands durch Hyperkonjugation und Resonanzeffekte, aber auch sterische Hinderung durch die Alkyl- und Vinylreste vermutet.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Tetracen (**17**), ein Mitglied der Substanzklasse der Acene, fungiert als Schnittstelle zwischen der Stabilität und guten Löslichkeit der kleineren Acene wie Naphthalin (**15**) und Anthracen (**16**) und den einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften der höheren Homologen wie Pentacen (**18**) und Hexacen.

Vor allem der in den höheren Acenen sehr effizient stattfindende Prozess der Singulett-Spaltung (*singlet-fission*), mit dem die Überwindung des Shockley-Queisser-Limits möglich ist und wodurch die Effizienz von organischen Solarzellen theoretisch um 200% erhöht werden kann, hat in den letzten Jahren großes Interesse gefunden.^[103-105, 107] Während dieser Prozess vor allem bei den höheren Homologen der Acene besonders effizient zu sein scheint, sind diese aufgrund ihrer Instabilität, die mit zunehmender Ringanzahl weiter ansteigend, für die praktische Anwendung eher ungeeignet.^[65-66] In Tetracen (**17**) ist der Prozess der Singulett-Spaltung ebenfalls nachgewiesen, allerdings deutlich ineffizienter als bei beispielsweise Pentacen (**18**). Gleichzeitig ist **17** aber stabiler gegenüber den typischen Zerfallsreaktionen unter Licht- und Sauerstoffeinfluss und aufgrund der Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gut prozessierbar.

Gegenstand dieser Arbeit war zum einen die Synthese eines Tetracendimers **97** zur Untersuchung von intermolekularem *SF*, welche zu einem besseren Verständnis dieses Prozesses in Tetracenen beitragen soll. Zum anderen wurden verschiedene, mit Alkyl- und Vinylketten funktionalisierte Tetracene synthetisiert, mit dem Ziel die Stabilität gegenüber Sauerstoff- und Lichteinfluss und die Auswirkungen auf die Lage der Grenzorbitale zu untersuchen. Die Ergebnisse der Forschung sind im Folgenden zusammengefasst.

4.1 2,2'-Ditetracen

Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war zunächst die Synthese eines Modellsystems zur Untersuchung von *singlet fission*-Prozessen an Tetracenen. Die Effizienz von *SF* wird zum einen durch die energetische Lage der Zustände S_1 und T_1 , aber auch durch die elektronische Kopplung und die Orientierung von zwei Chromophoren zueinander bestimmt. Zur Untersuchung von intramolekularen *SF* bot sich deshalb das bereits bekannte Molekül 2,2'-Ditetracen (**97**) an, bei dem die zwei Tetraceneinheiten direkt kovalent miteinander verbunden sind.

Es wurde ein alternativer und deutlich einfacherer Weg als der bereits bekannte zur Synthese des Zielmoleküls ausgearbeitet. Die neue Route beginnt mit einer Wohl-Ziegler-Bromierung der Methylseitenketten des 4-Bromxylols, in der sowohl das Produkt **118** als auch die mehrfach bromierten Nebenprodukte **119** und **120** erhalten werden konnten. Durch eine anschließende Diels-Alder Reaktion von **118** 1,4-Naphthodion (**36**) wurde das Grundgerüst mit vier Ringen aufgebaut. Durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid wurden die beiden Ketone von **122** reduziert und das 9-Bromdihyrotetracen (**125**) erhalten.

Die anschließende Homokupplung zum Dihyrotetracendimer **127** kann entweder über eine nickelkatalysierte Yamamoto-Kupplung oder durch eine palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung durchgeführt werden. Erstere verbraucht äquimolare Mengen des luftinstabilen Katalysators und benötigt eine sehr lange Reaktionszeit von fünf Tagen. Durch Einsatz einer Mikrowelle konnte diese auf 40 Minuten reduziert werden und das Produkt **127** in dieser Methode in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden. Für die Durchführung der Suzuki-Kupplung war ein zusätzlicher Reaktionsschritt, die Synthese des Pinakolboronsäureesters **126** mit einer Ausbeute von 44 %, nötig. Die Umsetzung der Vorstufen **125** und **126** mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator funktionierte nicht und lieferte das Produkt **127** wenn nur in Spuren. Erst durch den Wechsel des Katalysators zu Pd₂(dba)₃ und der Zusatz des Phosphinliganden SPhos wurde das Dimer in einer Ausbeute von 84 % isoliert. Das tiefrote, vollständig aromatische 2,2'-Ditetracen (**97**) wurde im abschließenden Schritt durch Umsetzung mit DDQ erhalten. Die Gesamtausbeute dieses Reaktionswegs beträgt 27 % über fünf Stufen mit der Yamamoto-Kupplung und 12 % über sechs Stufen mit der Suzuki-Kupplung, wobei der Vorteil letzterer in der Verwendung von deutlich geringeren Mengen (4 mol%) eines stabilen Katalysators liegt. Alle Reaktionsschritte sind schematisch in Abb. 4.1 zusammengefasst.

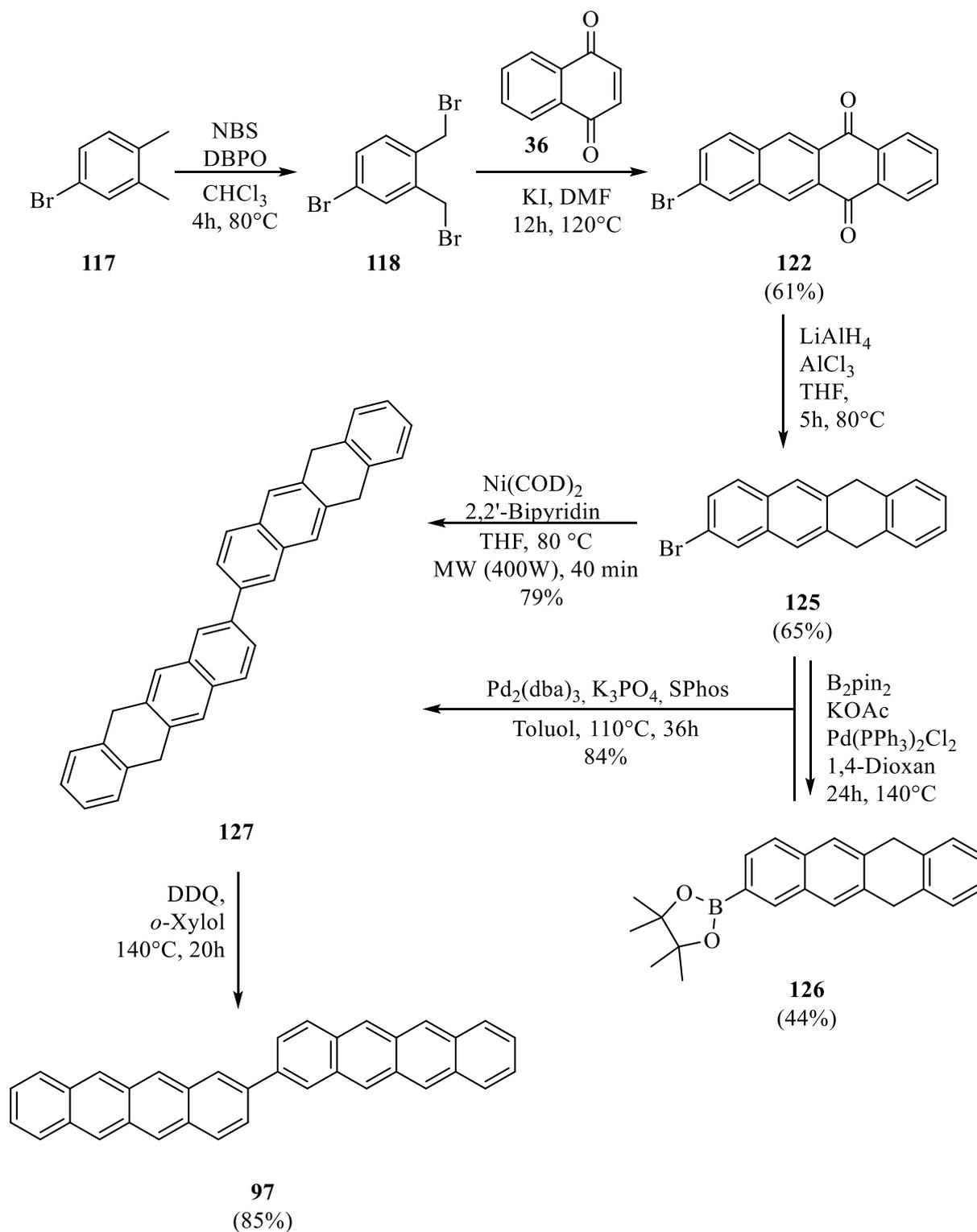


Abb. 4.1: Neue Syntheseroute zur Herstellung von 2,2'-Ditetracen (**97**).

In der durch Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls erhaltenen Molekülstruktur von **97** stehen beide Tetraceneinheiten planar mit einer Verschiebung in der Ebene zueinander. Das Dimer **97** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 5.9583 \text{ \AA}$, b

= 7.4184 Å, $c = 48.227$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) in einer für Acene typischen *herringbone*-Packung. Die Packungsdichte $c_K = 0.733$ und der Winkel, indem die Moleküle in der *herringbone*-Anordnung zueinanderstehen von 38.6° , sind den Werten des Tetracens (**17**) (0.698 und 40.3°) sehr ähnlich.

Die spektroskopischen Untersuchungen des 2,2'-Ditetracens (**97**) und des Tetracens (**17**) als Einzelmoleküle im Vergleich zeigen im Photolumineszenzspektrum keine Verschiebung der Banden zueinander. Es wird deshalb angenommen, dass eine elektronische Kopplung der beiden Chromophore des Dimers nicht gegeben ist und sich Einheiten des Ditetracens **97** im Molekül wie zwei voneinander unabhängige Tetracene verhalten. In den Photolumineszenzspektren der Einkristalle zeigte sich durch die Fernordnung dagegen eine Rotverschiebung der Ditetracenspektrens um 150 meV im Vergleich zum Spektrum des Tetracens (**17**). Durch theoretische Berechnungen konnte bewiesen werden, dass die Verschiebung um 150 meV aus einer Absenkung des S_1 -Zustandes des Dimers **97** im Vergleich zum Monomer **17** resultiert. Die energetische Voraussetzung von $E(S_1) \geq E(2T_1)$ für den *singlet fission*-Prozess ist nicht dadurch im Kristall mehr gegeben und der Prozess somit für **97** nicht möglich. Durch die Schließung dieses Zerfallskanals weist das Dimer **97** eine deutlich höhere Photolumineszenz-Quantenausbeute auf, wodurch sich neue Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. die Verwendung in einem Farbstofflaser, ergeben. Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen PFLAUM, ENGELS und MARDER im Rahmen des GRK2112 erhalten und sind publiziert.

Weiterhin wurden, da eine nasschemische Untersuchung des Dimers aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht möglich war, Festkörper-NMR-Spektren des Moleküls aufgenommen. Die Berechnung der theoretischen NMR chemischen Verschiebungen fanden auf der Basis der gemessenen Kristallstruktur statt und wurden sowohl für das Einzelmolekül als auch für das Kristallgitter durchgeführt. Es wurden unterschiedliche 1D- und 2D-Spektren aufgenommen, wobei die experimentellen Daten der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR und die relative Lage der Peaks zueinander nicht mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen. Somit liegt nahe, dass die Moleküle hier in einer etwas anderen molekularen Anordnung als in der Struktur des Einkristalls vorliegen. Diese Vermutung wurde durch Messung eines XRPD-Diffraktogramms und Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm untermauert. Die theoretischen Berechnungen, sowie die Messung und Auswertung der Festkörperspektren wurde von S. Scheidel (AK Pöppler, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt.

Um weitere Erkenntnisse über den Prozess der Singulett-Spaltung und über die Möglichkeit von intramolekularen *SF*-Prozessen auf Tetracendimeren zu erlangen, sollten weitere Modellsysteme synthetisiert und mit den gegebenen Methoden untersucht werden. Mögliche, noch literaturunbekannte Systeme sind das 1,1'-Ditetracen, sowie die gemischten Verbindungen 1,2'-Ditetracen (**157**), 1,5'-Ditetracen (**158**) und 2,5'-Ditetracen (**159**), die über die entsprechenden 1-, 2- und 5-Bromdihydrotetracenvorstufen erhalten werden können. Durch die unterschiedliche Stellung der Tetraceneinheiten zueinander kann außerdem die Auswirkung des Bindungswinkels auf die Anordnung im Festkörper betrachtet werden.

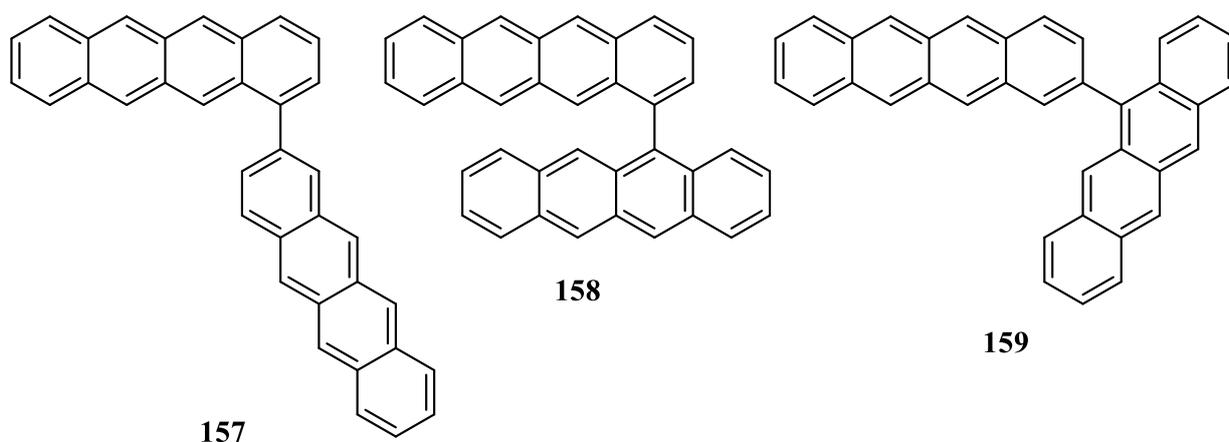


Abb. 4.2: Mögliche weitere Zielmoleküle **157**, **158** und **159** zur Untersuchung von *SF*.

Weiterhin können 2,2'-Dimere mit unterschiedlichen Seitenketten synthetisiert werden, die zum einen zur Verbesserung der Löslichkeit beitragen, als auch durch sterische Einflüsse die bisher planare Anordnung der Chromophore beeinflussen sollen. Ein mögliches Zielmolekül mit *iso*-Octylethersubstituenten in *ortho*-Position zur Biarylachse ist das Molekül **160**.

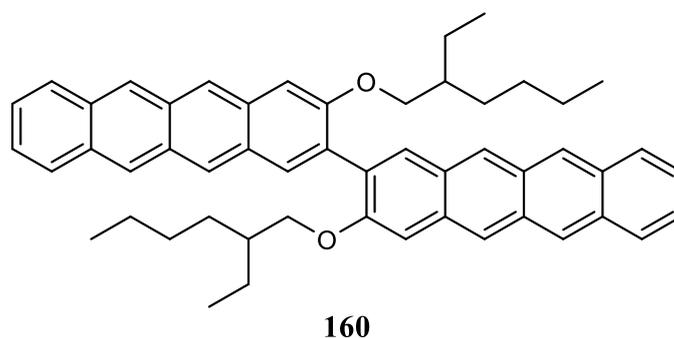


Abb. 4.3: 2,2'-Ditetracenderivat **160** mit *iso*-Octylethersubstituenten.

4.2 Tetracene mit Alkyl- und Vinylseitenketten

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden unterschiedliche Tetracenderivate mit Alky- bzw. Vinylsubstituenten synthetisiert. Eigenschaften wie Löslichkeit, Stabilität und Anordnung im Festkörper können bei Tetracen durch die Wahl der Substituenten variiert werden. Gut untersucht sind hier vor allem Tetracenderivate mit Halogenen und elektronenziehenden Seitengruppen wie Fluor und Nitrilgruppen, die zu einer energetischen Absenkung der Grenzorbitale und damit unter anderem zu einer erhöhten Stabilität der Moleküle führen. Sehr wenig ist allerdings über die Auswirkungen von Alkyl- und ungesättigten Seitenketten bekannt. Die synthetisierten Derivate **98**, **100**, **101** und **142** wurden anschließend mit Hilfe von Absorptions- und Emissionsspektroskope sowie Elektrochemie untersucht.

Für die Darstellung von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**), 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (**101**) und (1*S*,3*S*)-8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3-methanobenzo[*fg*]tetracen (**142**) war zunächst die Darstellung von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) nötig, welches in eines dreistufigen Synthese in einer Ausbeute von 43 % erhalten wurde. Durch eine anschließende Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit PEPPSI-IPR als Katalysator konnte schließlich **100** in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden. Durch Lösen des Moleküls in nicht entsäuertem Deutero-Chloroform entfärbte sich die leuchtend Probenlösung innerhalb von Minuten und es konnte eine säurekatalysierte Umlagerung zum Methylendihydrotetracen **132** beobachtet werden. Diese Tautomerie ist bereits für eine Reihe von methylsubstituierten Acenen bekannt.

Der Zugang zum vierfach vinylierten Tetracen **101** gelang über eine Stille-Kupplung, ebenfalls ausgehend von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**), in einer Ausbeute von 28 %. Zusätzlich konnte bei der Reaktion ein zweites Produkt, das (1*S*,3*S*)-8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3-methanobenzo[*fg*]tetracen (**142**) isoliert werden, welches durch eine *head-to-tail*-Cyclisierung zweier Vinylgruppen entsteht. Da die Reaktion unter Lichtausschluss stattfindet, wird eine photolytisch-induzierte Reaktion ausgeschlossen und vermutet, dass der Ringschluss thermisch induziert verläuft. Versuche, auch die verbleibenden Vinylgruppen durch Erhöhung der Temperatur und Reaktionsdauer einer Cycloaddition zu unterwerfen, brachten nicht den gewünschten Erfolg.

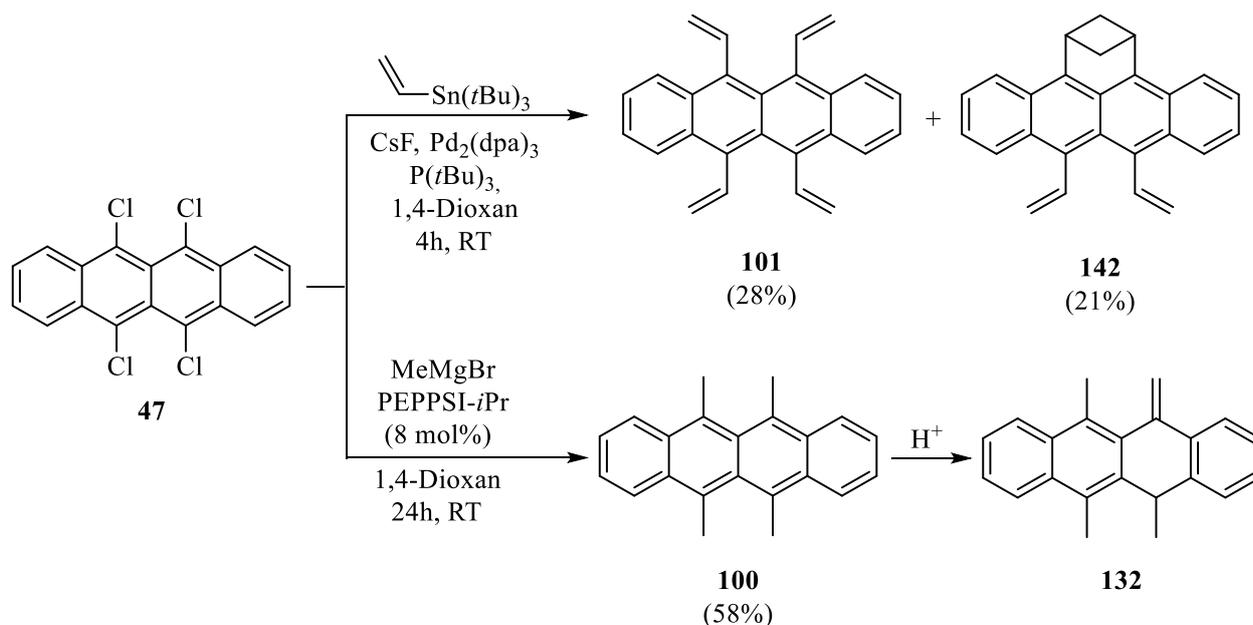


Abb. 4.4: Synthese der Zielmoleküle **100**, **101** und **142** durch unterschiedliche Kreuzkupplungen. Das 5,6,11,12-Tetramethyltetracen (**100**) zeigt eine säurekatalysierte Umlagerung zu **132**.

Für die Synthese des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracens (**98**) wurde auf die Syntheseroute von Trost *et al.* zum Pyracen und die Erweiterung zum Tetracen von J. Auerswald zurückgegriffen.^[197, 240] Letztere beinhaltet die vierfache Bromierung des Pyracens zur *in-situ* Generierung einer Arin-Zwischenstufe mit $n\text{BuLi}$ und eine anschließende Diels-Alder-Reaktion mit Furan. Die Aromatisierung zu **98** gelingt schließlich durch Umsetzung mit niedervalentem Titan. Optimierungen hinsichtlich der Reaktionsdurchführungen und Aufarbeitungen führten zu einer Gesamtausbeute von 4 % über insgesamt neun Stufen. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionsschritte und erreichten Ausbeuten ist in Abb. 4.5 zu sehen.

Co-Kristallisation von **98** mit **140** über eine horizontale Gasphasenabscheidung mit einem Temperaturgradienten lieferte geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Die Molekülstruktur von **98** ist, trotz der spannungsverursachenden Ethylbrücke, planar ohne Verdrehung des aromatischen Systems und weist Bindungslängen und -winkel auf, die sowohl dem Tetracen, als auch dem Pyracen ähnlich sind.

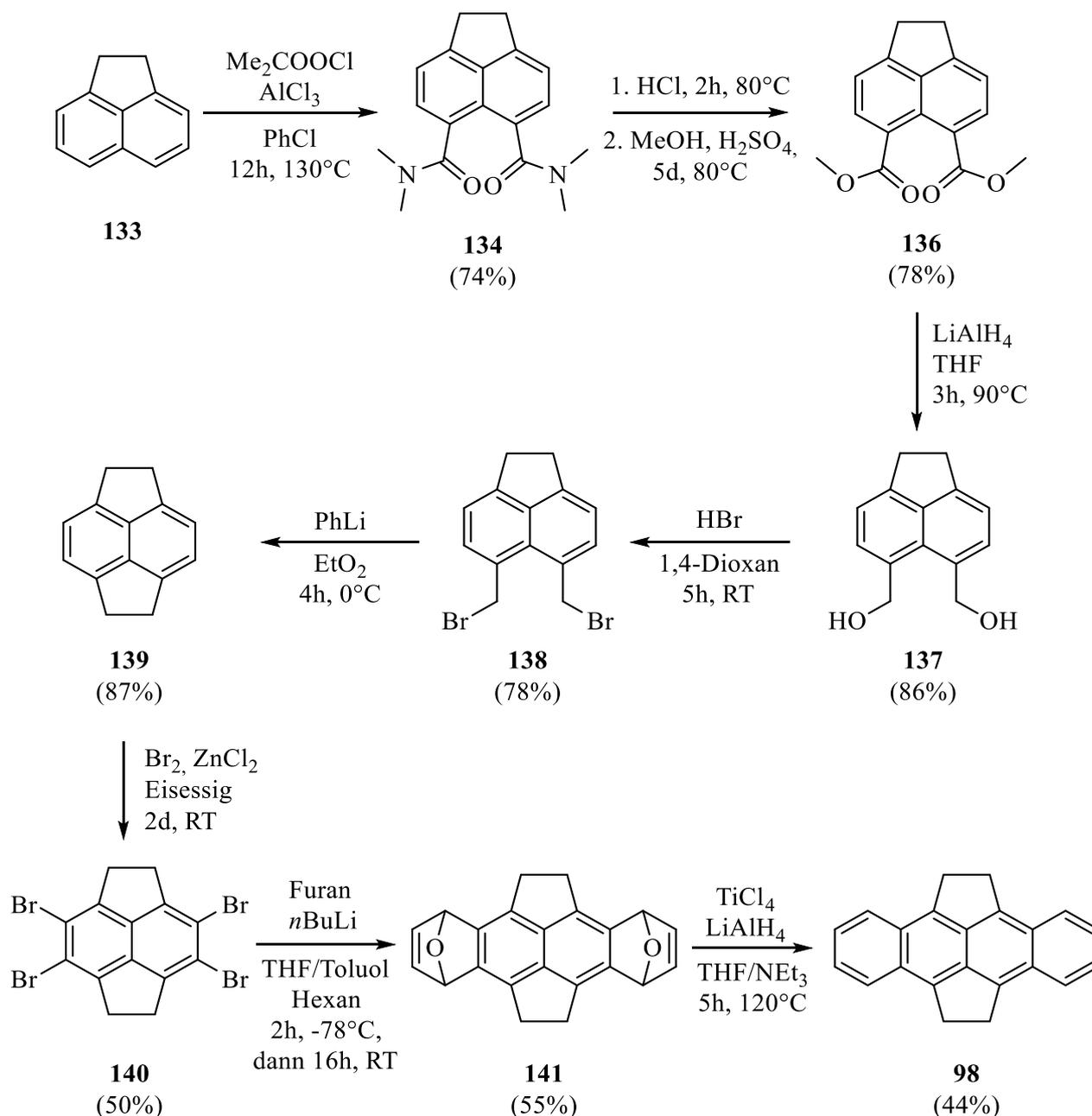


Abb. 4.5: Neunstufige Syntheseroute zur Darstellung von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracenen (**98**) mit einer Gesamtausbeute von 4 %.

Die Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften und die Betrachtung der Stabilität der Moleküle **98**, **100**, **101** und **142** führten erstmals zu Einblicken in die Auswirkungen von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Alkylsubstituenten auf die Eigenschaften der Tetracene. Im Vergleich zu Tetracen wurde bei allen synthetisierten Derivaten ein Anstieg der HOMO- und LUMO- Energien festgestellt. Am größten ist dieser bei von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracenen (**98**), am geringsten fällt die Anhebung dagegen bei **101** aus. Die LUMO-Energien wurden im Durchschnitt ein wenig mehr angehoben, was bei

den untersuchten Molekülen **98**, **100**, **101** und **142** in kleineren Bandlücken als **17** resultiert. Die gemessenen Absorptionsspektren belegen dies zusätzlich: Bei allen Tetracenderivaten ist eine Verschiebung in den bathochromen Bereich zu beobachten. Am deutlichsten ist die Rotverschiebung bei Molekül **101** mit 60 – 85 nm im Vergleich zu Tetracen (**17**).^[145, 266]

Durch UV/VIS-Messungen wurden **98**, **100**, **101** und **142** auf ihre Stabilität bei Bestrahlung mit Licht untersucht (Abb. 4.6). **17** wurde als Referenz ebenfalls vermessen. Es wurden Messungen in nicht entgastem und entgastem Lösungsmittel, d.h. mit und ohne die Einwirkung von Sauerstoff, durchgeführt und auch hier zeigten sich deutliche Unterschiede im Reaktionsverhalten der Tetracenderivate. Unter Einfluss von Sauerstoff war vor allem das vierfach-vinylierte Derivat **101** mit einer Halbwertszeit von 2.5 Stunden signifikant stabiler als die restlichen Tetracene. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Resonanzstabilisierung des biradikalischen Zustandes durch die Vinylgruppen, wodurch die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff zum Endoperoxid verhindert wird.

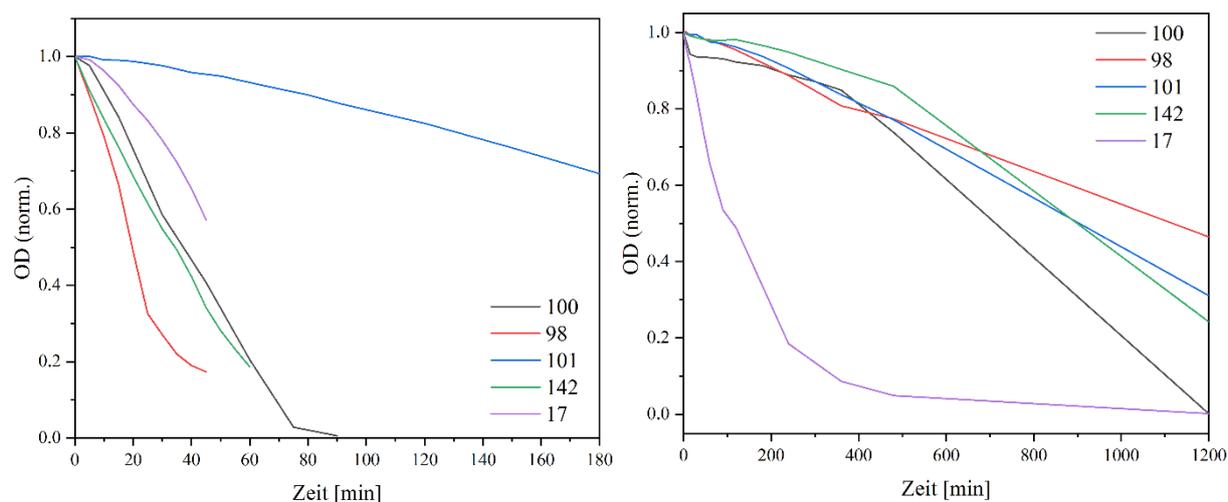


Abb. 4.6: Vergleich der Stabilität der Tetracenderivate **98**, **100**, **101** und **142** unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe mit Sauerstoff (links) und ohne Sauerstoff (rechts).

Unter sauerstofffreien Bedingungen weisen ausnahmslos alle synthetisierten Tetracene eine höhere Stabilität als das nicht substituierte **17** auf. Die Halbwertszeiten der Moleküle **98**, **100**, **101** und **142** lagen zwischen 8 – 15 Stunden, während die Konzentration von **17** schon nach 2 Stunden um die Hälfte abgenommen hatte. Die Dimerisierung der Acene wird hier sehr wahrscheinlich durch Hyperkonjugation bzw. durch Resonanzstabilisierung in Kombination mit sterischen Gründen gehindert. Vor allem bei dem, unter sauerstofffreien Bedingungen

stabilsten Derivat **98** ist im Dimer eine eher ungünstige und gespannte Anordnung der Ethylbrücken zu erwarten.

Zur weiteren Untersuchung zur Stabilisierung von Acenen mit Hilfe von gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffketten können in Zukunft noch weitere Tetracenderivate synthetisiert werden. So ist beispielsweise die Synthese von Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**99**) trotz zahlreicher versuchter Synthesewege noch nicht gelungen. Als vielversprechend wurde die Umsetzung des vierfach vinylierten Tetracens **101** in einer Ringschlussmetathese nach Grubbs angesehen. Trotz mehrerer Versuche mit unterschiedlichen Mengen des Katalysators Grubbs II und Variation der Reaktionstemperatur konnte das Produkt auch über diesen Weg nicht isoliert werden. Somit bietet die Synthese von **99** einen geeigneten Ansatz für zukünftige Arbeiten. Denkbar wäre zum Beispiel eine Umsetzung von Tetracen-5,6,11,12-tetracarbaldehyd (**162**) in einer intramolekularen McMurry-Kupplung mit niedervalentem Titan unter hoher Verdünnung. Der Zugang zu **162** könnte durch zweifache Umsetzung von Tetracen (**17**) mit Vinylencarbonat in einer Diels-Alder-Reaktion, anschließender Hydrolyse zum Diol **75** und Oxidation der Hydroxygruppen mit 2-Iodoxybenzoesäure (*IBX*) erreicht werden.^[155, 268]

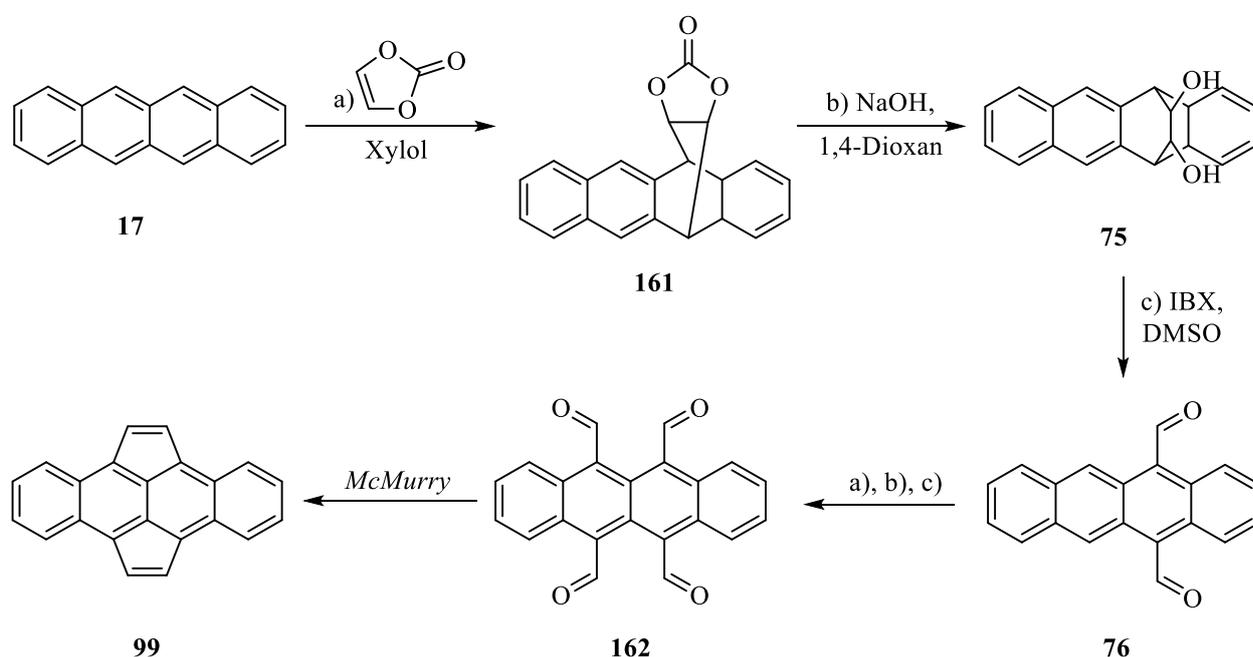


Abb. 4.7: Mögliche Syntheseroute für Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**99**).

Desweiteren kann durch Variation der Alkylsubstituenten weiter der Einfluss dieser auf die Eigenschaften der Tetracene untersucht werden. Interessant sind hier beispielsweise längere Kohlenstoffketten wie Ethyl-, Propyl- oder *n*Hexyl-Substituenten, die zusätzlich zur

Stabilisierung durch elektronische Effekte auch die Löslichkeit des Moleküls verbessern sollten. Für weitergehende Untersuchungen, zum Beispiel in wie weit die Sterik eine Rolle in der Stabilisierung der Moleküle spielt, können sterisch anspruchsvollere Gruppen wie beispielsweise *tert*-Butyl- oder *iso*-Octyl-Substituenten eingeführt werden. Betrachtet werden kann weiterhin die unterschiedliche Anordnung der Moleküle im Festkörper und ob sich ähnliche Effekte wie die von Kitamura *et al.* festgestellte „Kristallochromy“ auch bei einer Substitution an den mittleren Ringen beobachtet lässt.^[159-161] Die Synthese dieser neuen Dreivate könnte, ähnlich wie die Synthese der Moleküle **100**, **101** und **142**, ausgehend von 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) mit unterschiedlichen geeigneten Kreuzkupplungen erfolgen.

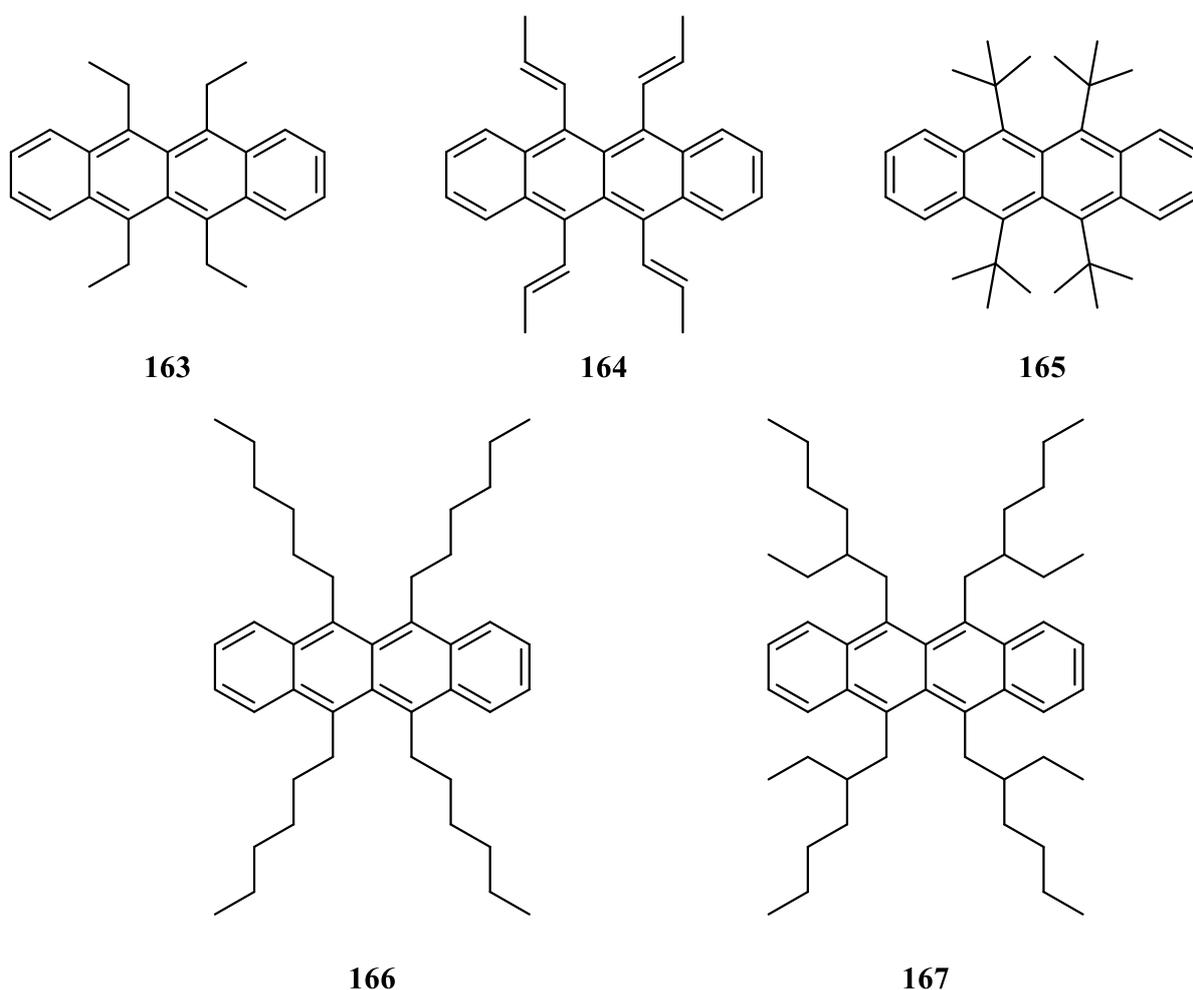


Abb. 4.8: Weitere interessante Zielmoleküle, um den Einfluss der Substitution mit Kohlenstoffketten auf die Eigenschaften von Tetracenen zu untersuchen.

5. Summary

Tetracene (**17**), a member of the acenes, acts as an interface between the stability and good solubility of the smaller acenes such as naphthalene (**15**) and anthracene (**16**) and the unique optical and electronic properties of the higher homologues such as pentacene (**18**) and hexacene.

In particular, the singlet fission process, which occurs very efficiently in the higher acenes, and which makes it possible to overcome the Shockley-Queisser limit and thereby theoretically increase the efficiency of organic solar cells to 200%, has attracted great interest in recent years.^[103-105, 107] While this process seems to be particularly efficient in the higher homologues of the acenes, their instability, which increases further with increasing ring number, makes them rather unsuitable for practical application.^[65-66] In tetracene (**17**), the process of singlet fission has also been demonstrated, but much more inefficiently than in, for example, pentacene (**18**). At the same time, however, **17** is more stable to the typical decomposition reactions under the influence of light and oxygen and is readily processible due to its solubility in common organic solvents.

The subject of this work was, on the one hand, the synthesis of a tetracene dimer **97** for the study of intermolecular *SF*, which should contribute to a better understanding of this process. On the other hand, different tetracenes were synthesized and functionalized with alkyl- and vinyl-chains with the aim to study their stability towards oxygen and light influence and the effects on the position of the frontier orbitals. The results of the research are summarized below.

5.1 2,2'-Ditetracene

The aim of this part of the thesis was the synthesis of a model system for the investigation of the *singlet-fission* process on tetracenes. The efficiency of singlet fission (*SF*) is determined by the energetic position of the S_1 - and T_1 -states, but also by the electronic coupling and the orientation of two chromophores to each other. For the investigation of intramolecular *SF*, 2,2'-ditetracene (**97**) was chosen as a suitable compound. In this molecule the two tetracene-units are directly covalently linked to each other.

An alternative and much simpler route than the already known one for the synthesis of the target molecule was developed. The new sequence starts with a Wohl-Ziegler bromination of the methyl side chains of 4-bromoxylene, in which both the product **118** and the triple-brominated sideproducts **119** and **120** could be obtained. By a subsequent Diels-Alder reaction of **118** and 1,4-Naphthodion (**36**), the framework with four rings was assembled. By reaction with lithium

aluminum hydride and aluminum chloride, the two keto functions of **122** were reduced and the 9-bromodihydrotetrace (**125**) was obtained.

The subsequent homo-coupling of **125** to the dihydrotetracendimer **127** can be realized either via a nickel-catalyzed Yamamoto-coupling or by a palladium-catalyzed Suzuki coupling. The former consumes equimolar amounts of the air-unstable catalyst and a very long reaction time of five days for this step. This could be reduced to 40 minutes by using a microwave and the product **127** could be isolated with a yield of 79 %. For the Suzuki-coupling, an additional reaction step, the synthesis of the pinacolboronic ester **126**, was necessary. The implementation of the precursors **125** and **126** with Pd(PPh₃)₄ as a catalyst did not work and provided the product **127** if only in traces. By changing the catalyst to Pd₂(dba)₃ and the addition of the phosphine ligand SPhos, the dimer could be isolated with a yield of 84 %. The bright red, completely aromatic 2,2'-ditetracene (**97**) was obtained in the final step by reaction with DDQ. The total yield of this reaction path is 27 % over five steps with the Yamamoto-coupling and 12% over six stages with the Suzuki-coupling. The latter has the advantage of using significantly smaller amounts (4 mol%) of a stable catalyst. All reaction steps are summarized in Fig. 5.1.

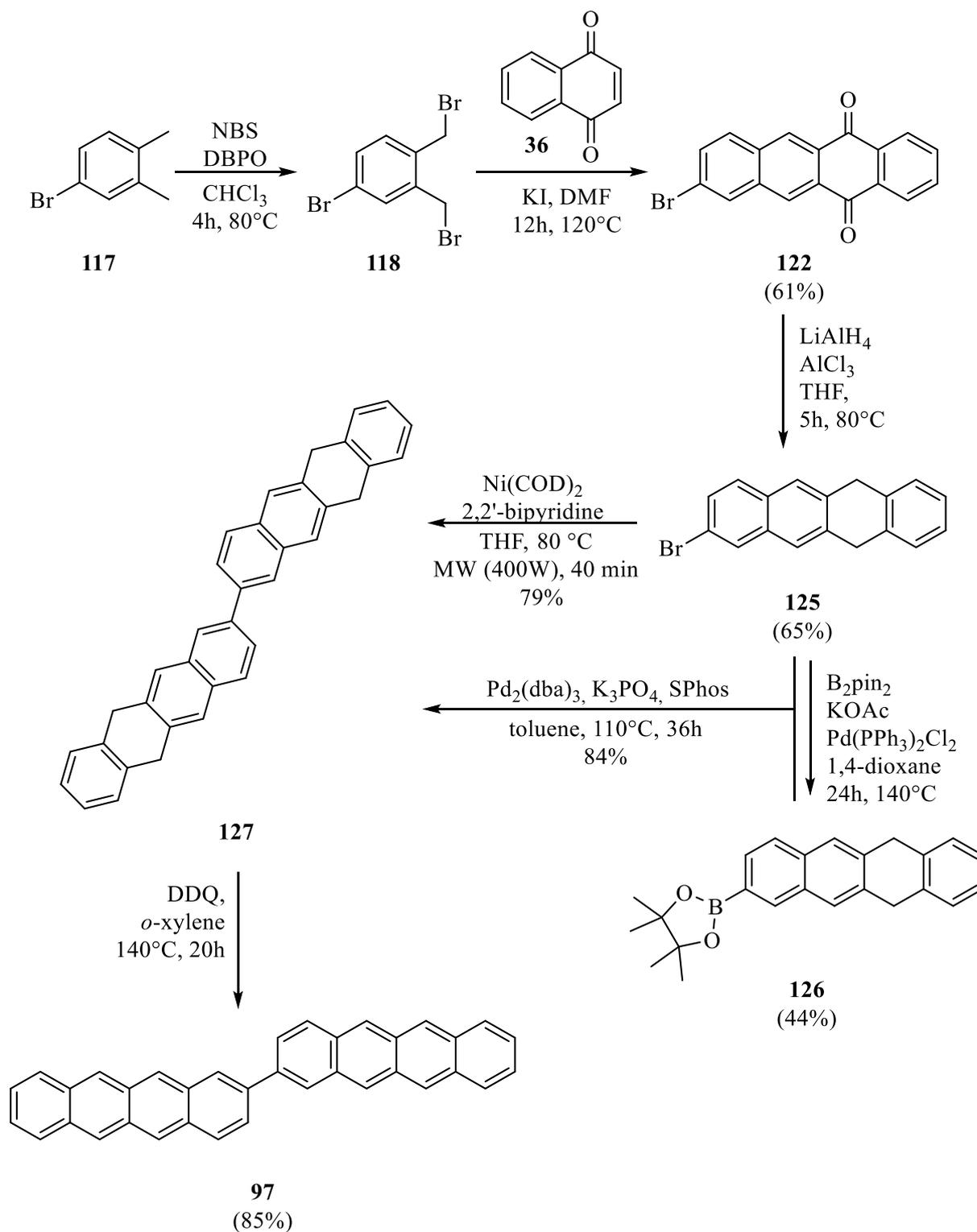


Fig. 5.1: New synthesis route of 2,2'-ditetracene (**97**).

By gradient sublimation, single crystals suitable for X-ray structure analysis could be obtained. In the molecular structure, both tetracene units are planar with a shift in the plane to each other. The dimer **97** crystallizes in a monocline crystal system with the space group $P2_{1/n}$ ($a =$

5.9583 Å, $b = 7.4184$ Å, $c = 48.227$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.05^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) in a *herringbone* packing, which is typical for acenes. The packing density $c_K = 0.733$ and the angle of 38.6° , in which the molecules stand together in the herringbone arrangement, are very similar to the values of tetracene (**17**) (0.698 and 40.3°).

The spectroscopic studies of 2,2'-ditetracene (**97**) and the tetracene (**17**) as single molecules in comparison showed no shift of the bands with respect to each other in the photoluminescence spectrum. It is therefore assumed that electronic coupling of the two chromophores of the dimer does not exist and that the two chromophores of ditetracene **97** behave like two independent tetracene molecules. In contrast, the photoluminescence spectra of the single crystals showed a red shift of the ditetracenes spectrum by 150 meV compared to the spectrum of the tetracenes (**17**) due to the long-range order. Theoretical calculations proved that the 150 meV shift resulted from a lowering of the S_1 state of the dimer **97** compared to the monomer **17**. The energetic requirement of $E(S_1) \geq E(2T_1)$ for the singlet fission-process is no longer fulfilled in the crystal and the process is thus not possible for **97**. By closing this decay channel, the dimer **97** exhibits a significantly higher photoluminescence quantum yield, opening up new applications such as use in a dye laser. The results were obtained in collaboration with the PFLAUM, ENGELS and MARDER groups within the framework of GRK2112 and have already been published.

Furthermore, since a wet chemical examination of the dimer was not possible due to its insolubility in all organic solvents, solid-state NMR spectra of the molecule were recorded. The calculation of the theoretical NMR chemical shifts was performed on the basis of the measured crystal structure and were done for both the single molecule and the crystal lattice. Different 1D- and 2D-spectra were recorded, whereby the experimental data of the ^1H -NMR chemical shifts and the relative position of the peaks to each other do not correspond with the theoretically calculated values. Thus, it is obvious that the molecules are oriented in a slightly different molecular arrangement than in the structure of the single crystal. This assumption was substantiated by measuring an XRPD-powder pattern and comparing it with a simulated powder pattern. The theoretical calculations, as well as the measurement and evaluation of the solid-state NMR spectra, were carried out by S. Scheidel (AK Pöppler, Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg).

To gain further insights into the process of singlet fission and the possibility of intramolecular *SF* processes on tetracendimers, further model systems should be synthesized and investigated using the given methods. Interesting, but still unknown systems are the 1,1'-ditetracene, as well

as the mixed compounds 1,2'-ditetracene (**157**), 1,5'-ditetracene (**158**) and 2,5'-ditetracene (**159**), which can be obtained via the corresponding 1-, 2- and 5-bromodihydro-tetracene precursors. Due to the different position of the tetracene units to each other, the effect of the binding angle on the arrangement in the solid can also be considered.

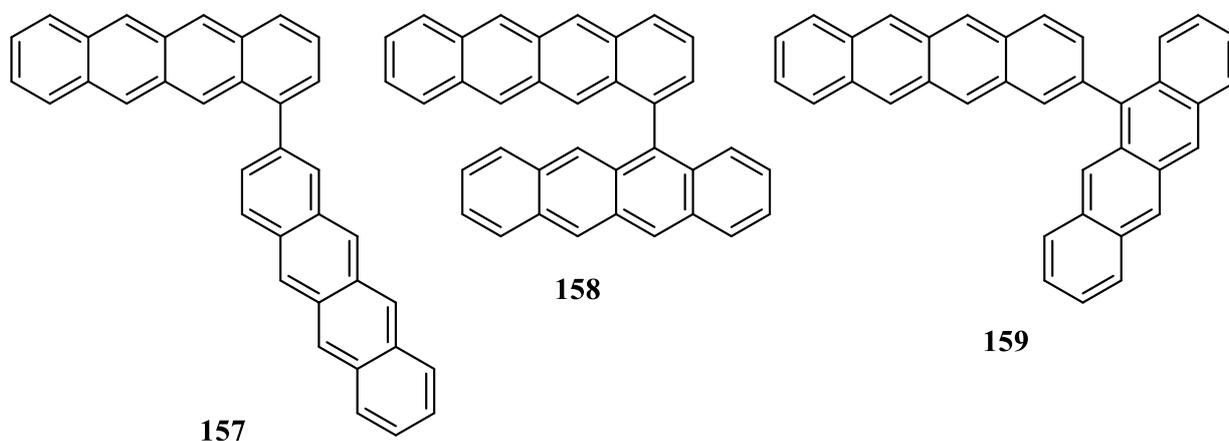


Fig. 5.2: Further target molecules **157**, **158** and **159** for the investigation of SF.

Furthermore, 2,2'-dimers with different side chains can be synthesized, which on the one hand contribute to the improvement of solubility, and on the other hand influence the previously planar arrangement of chromophores by steric influences. A possible target molecule with iso-octyl ether substituents in *ortho*-position to the biaryl axis is the molecule **160**.

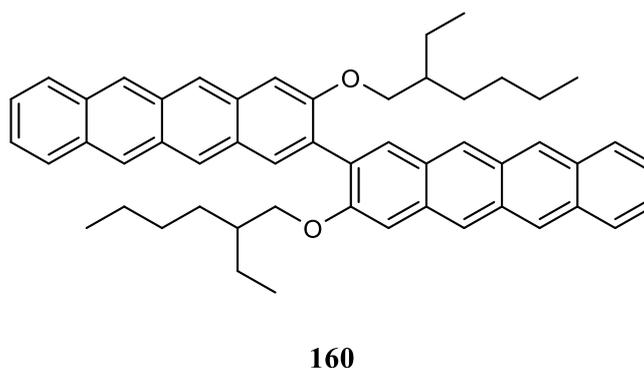


Fig. 5.3: 2,2'-ditetracene derivate **160** with iso-octyl ether substituents.

5.2 Tetracene with alkyl and vinyl side chains

In the second part of this work, different tetracene derivatives with alkyl or vinyl substituents were synthesized. The properties of tetracenes, such as solubility, stability and crystal structure, can be modified by the addition of substituents. Tetracene derivatives with halogens and electron-

withdrawing side groups such as fluorine and nitrile groups, which lead to an energetic lowering of the HOMO and LUMO and thus, among other things, to an increased stability of the molecules, have been well investigated.^[118, 139, 146, 149, 152, 154, 157] However, very little is known about the effects of alkyl- and unsaturated side chains.^[159-160] For this reason, the tetracene derivatives **98**, **100**, **101** and **142** were synthesized and investigated with the help of absorption and emission spectroscopy as well as electrochemistry.

For the synthesis of 5,6,11,12-tetramethyltetracene (**100**), 5,6,11,12-tetravinyltetracene (**101**) and (1*S*, 3*S*)-8,9-divinyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3-methanobenzo[*fg*]tetracene (**142**), 5,6,11,12-tetrachlorotetracene (**47**) was synthesized first in three steps with an overall yield of 43 %. Starting from **47**, Kumada-Corriu cross-coupling using PEPPSI-IPr as catalyst according to a publication by Yagodkin et al. isolated the target molecule **100** with a yield of 58%.^[139] When the molecule **100** was dissolved in not deacidified deuterio-chloroform, the bright red sample solution decolourized within minutes and a acid-catalysed rearrangement to methylene dihydrotetracene **132** could be observed. This tautomerization is already known for a number of methyl-substituted acenes and proceeds likely via a radical mechanism.^[269]

Access to the tetra-vinylated tetracene **101** was achieved via Stille-coupling with a yield of 28 %. In addition, a second product, (1*S*, 3*S*)-8,9-divinyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3-methanobenzo[*fg*]tetracene (**142**) could be isolated during the reaction. This product is formed by a *head-to-tail* cyclization of two vinyl groups. Since the reaction took place in the absence of light, a photocatalytic reaction is excluded, and it is assumed that the ring closure is thermally induced. Attempts to subject the remaining vinyl groups to cycloaddition by increasing the temperature and reaction time did not lead to any result.

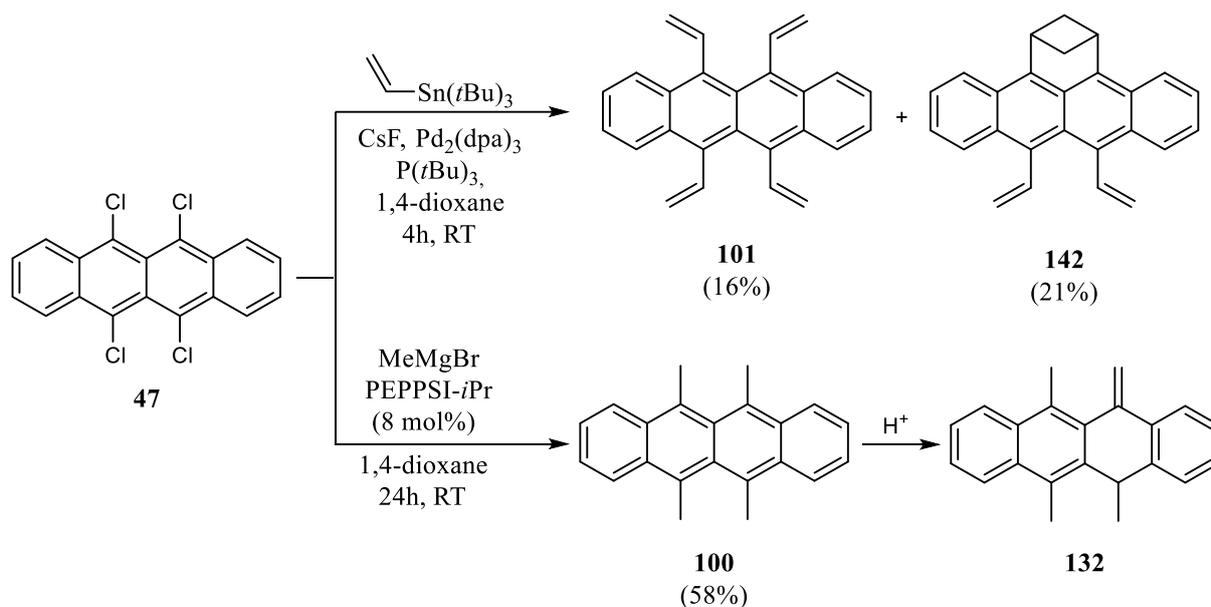


Fig. 5.4: Synthesis of the target molecules **100**, **101** and **142** by different cross-couplings. The 5,6,11,12-tetramethyltetracene (**100**) shows an acid-catalysed rearrangement to **132**.

For the synthesis of tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**98**), the synthesis of Trost *et al.* to pyracene (**139**) and the extension to a tetracene by J. Auerswald was used.^[197, 240] The latter involves the bromination of the pyracene (**139**) for an *in-situ* generation of an arine intermediate with $n\text{BuLi}$ and a subsequent Diels-Alder reaction with furane. The aromatization to **98** succeeds by conversion with low-valent titanium.

Optimizations regarding the reaction procedures and purifications led to a total yield of 4 % over a total of nine steps. An overview of the reaction steps carried out and the yields achieved can be seen in Fig. 5.5. Co-crystallization of **98** with **140** via horizontal vapor deposition and a temperature gradient provided suitable crystals for X-ray structure analysis. The molecular structure of **98** is planar, despite the tension-causing ethyl bridge, without any twisting of the aromatic system. The bond lengths and angles are similar to both tetracene and pyracene.^[85, 246]

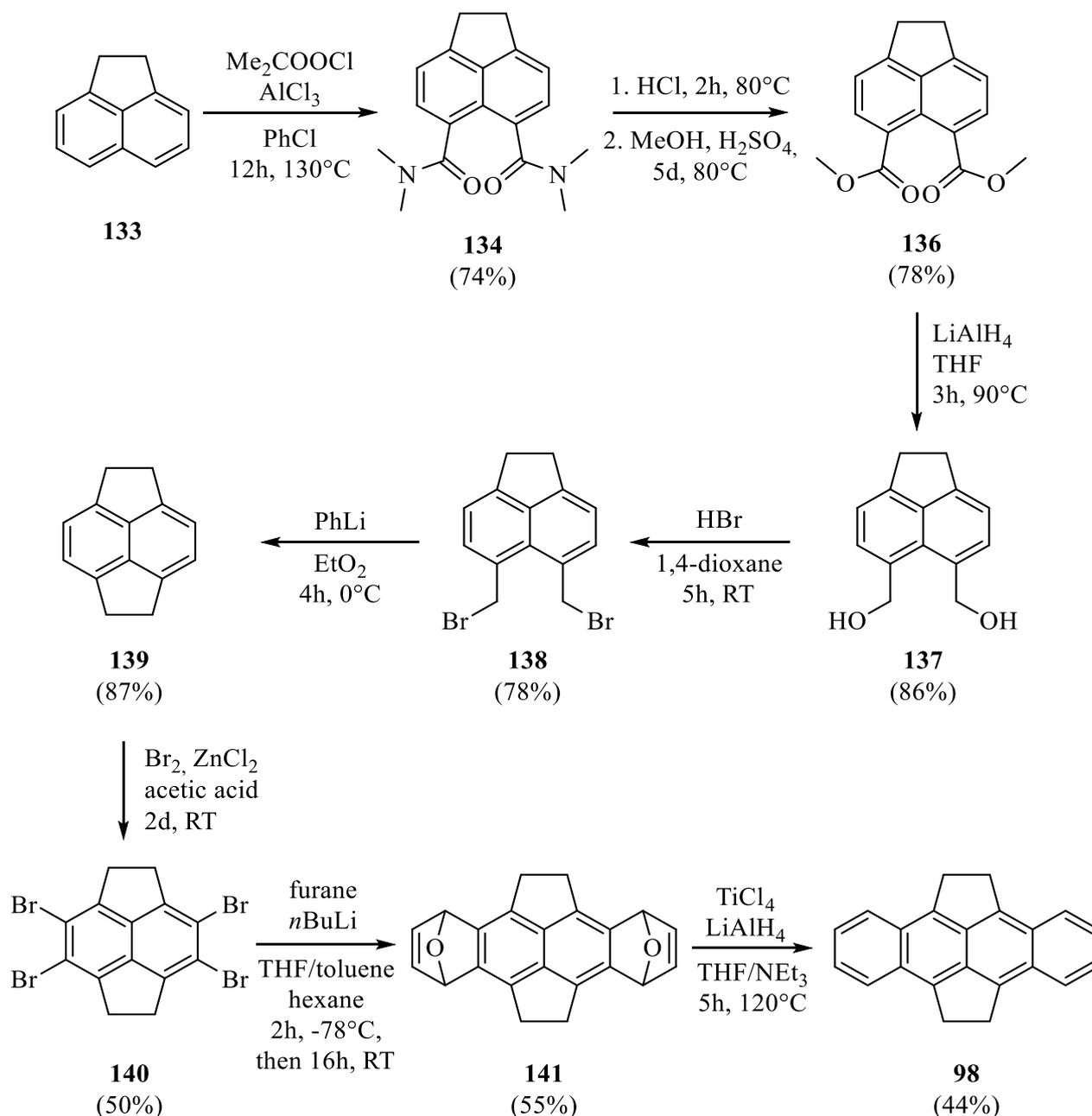


Fig. 5.5: Nine-steps synthesis for the preparation of tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**98**) with a total yield of 4%.^[240,197]

Investigation of the optical and electronic properties and consideration of the stability of molecules **98**, **100**, **101**, and **142** led for the first time to insights into the effects of various saturated and unsaturated alkyl substituents on the properties of the tetracenes. Compared to tetracene, an increase in HOMO and LUMO energies was observed for all synthesized derivatives. This is largest for tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**98**), whereas the increase is smallest for **101**. The LUMO energies were raised more than the HOMO, resulting in smaller band gaps for the molecules **98**, **100**, **101**, and **142**. The measured absorption spectra

provide additional evidence: a shift into the bathochromic region can be observed for all synthesized tetracene derivatives. The red shift is most pronounced for molecule **101** at 60 – 85 nm compared to tetracene (**17**).^[145, 266]

By UV/VIS measurements, **98**, **100**, **101** and **142** were investigated for their stability upon irradiation with light (Fig. 5.6). **17** was also measured as a reference. Measurements were performed with and without the influence of oxygen, and significant differences were seen in the reaction behavior of the tetracene derivatives. Under the influence of oxygen, the tetra-vinylated derivative **101** in particular was significantly more stable than the rest of the derivatives, with a half-life of 2.5 hours. The reason for this is probably the resonance stabilization of the biradical state by the vinyl groups, preventing the reaction with singlet oxygen and the formation of the endoperoxide.

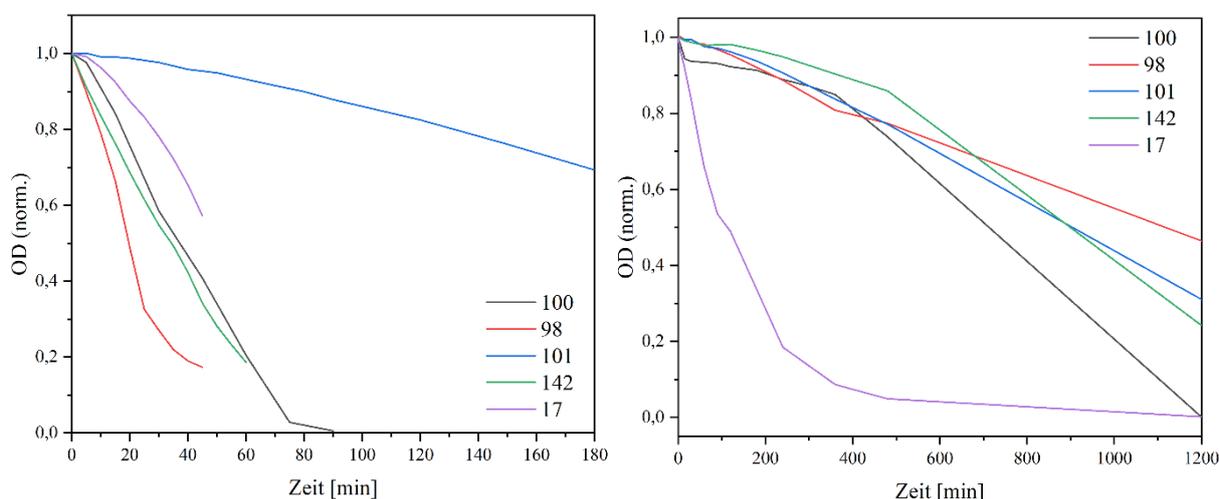


Fig. 5.6: Comparison of the stability of the tetracenderivates **98**, **100**, **101** and **142** under irradiation with a daylight lamp with oxygen (left) and without oxygen (right).

Under oxygen-free conditions, all synthesized tetracenes exhibit higher stability than the unsubstituted **17**. The half-lives of the molecules **98**, **100**, **101** and **142** ranged from 8 to 15 hours, while the concentration of **17** had already decreased by half after 2 hours. The dimerization of the acenes here is most likely inhibited by hyperconjugation or by resonance stabilization in combination with sterical reasons. Especially in the case of the derivative **98**, which is most stable under oxygen-free conditions, a rather unfavorable and strained arrangement of the ethyl bridges is to be expected in the dimer.

For further investigation on the stabilization of acenes using saturated or unsaturated carbon chains, more tetracene derivatives can be synthesized in the future. For example, the synthesis

of dicyclopenta[fg,op]tetracene (**99**) has not yet been successful despite numerous attempted synthetic routes. The conversion of the tetra-vinylated tetracene **101** in a ring closure metathesis was considered promising. However, despite several attempts with different amounts of the Grubbs II catalyst and variation of the reaction temperature, the product could not be isolated via this route either. Thus, the synthesis of **99** offers a suitable approach for future work. For example, a reaction of tetracene-5,6,11,12-tetracarbaldehyde (**162**) in an intramolecular McMurry coupling with low valence titanium under high dilution would be conceivable. Access to **162** could be achieved by twofold reaction of tetracene (**17**) with vinylene carbonate in a Diels-Alder reaction, subsequent hydrolysis to the diol **75**, and oxidation of the hydroxy groups with 2-iodoxybenzoic acid (*IBX*).^[155, 268]

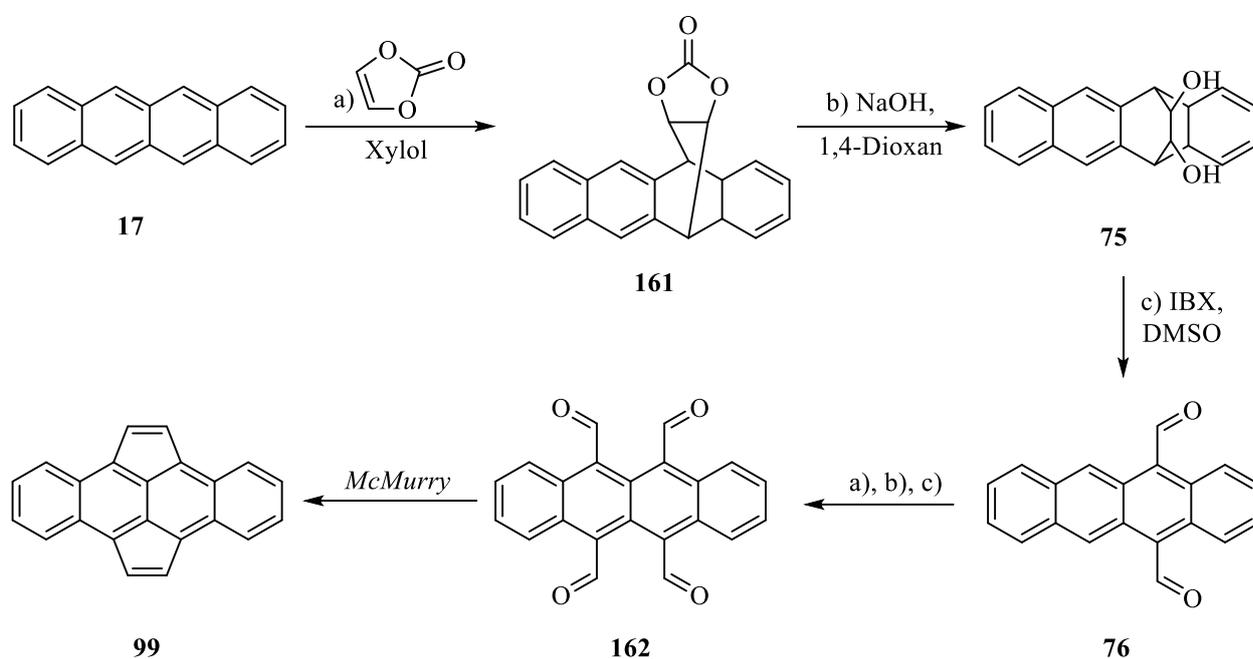


Fig. 5.7: Possible synthetic route for the synthesis of dicyclopenta[fg,op]tetracene (**99**).

Furthermore, by varying the alkyl substituents, the influence of these on the properties of the tetracenes can be further investigated. Of interest are here, for example, longer carbon chains such as ethyl, propylene or n-hexyl substituents, which, in addition to stabilization through electronic effects, should also improve the solubility of the molecule. For further investigations to what extent sterics plays a role in the stabilization of the molecules, sterically more demanding groups such as *tert*-butyl or *iso*-octyl substituents can be introduced. Furthermore, the different arrangement of the molecules in the solid state can be considered and whether effects similar to the "crystalochromy" observed by Kitamura *et al.* can also be observed with substitution on the middle rings.^[159-161] The synthesis of these new derivatives could be

achieved similar to the synthesis of the molecules **100**, **101** and **142**, starting from 5,6,11,12-tetrachlorotetracene (**47**) with different suitable cross-coupling reactions.

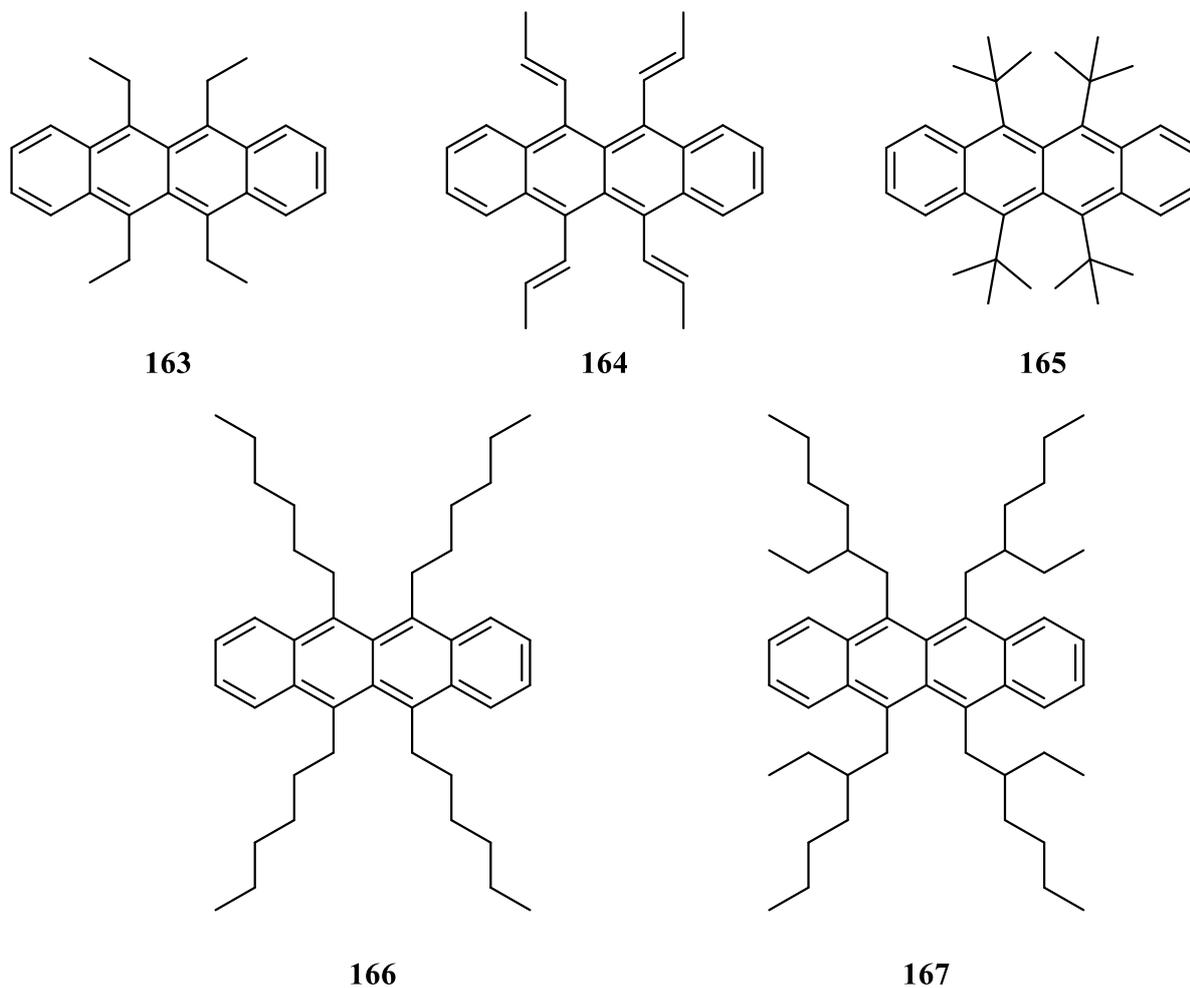


Fig. 5.8: Interesting target molecules to study the influence of substitution with carbon chains on the properties of tetracene.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

6.1.1 Eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Chemikalien und Lösungsmittel:

Alle kommerziell erhältlichen Substanzen wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, am Rotationsverdampfer destillativ gereinigt. Absolutierte Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über den entsprechenden Trockenmitteln gelagert. Für Reaktionen wurde doppelt destilliertes Wasser verwendet.

Schutzgas:

Als Schutzgas kam Stickstoff (99.9990%) und Argon (99.9990%) der Firma *Linde* zum Einsatz.

6.1.2 Methoden und Geräte

Vakuumpumpen:

Vacuubrand Membranpumpen verschiedener Typen

Leybold Ölpumpen verschiedener Typen

Dünnschichtchromatographie: (DC)

Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 0.2 mm)

Die Reaktionen wurden soweit nicht anders angegeben mittels DC auf mit Silica Gel 60 F₂₅₄ beschichteten Platten kontrolliert. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm unter der UV-Lampe. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Säulenchromatographie:

Merck Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 μm

Die durchgeführten Säulenchromatographien wurden mit den jeweils angegebenen Lösungsmittelgemischen auf Säulen unterschiedlicher Längen und Durchmesser durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Flash-Chromatographie

Interchim PuriFlash 450 mit zugehörigen fertig vorgepackten Säulen des Typs PF-30SIHP unterschiedlicher Größen

Analytische und semipräparative „High Performance Liquid Chromatographie“ (HPLC)

Jasco MD-2010 Plus Multiwavelength Detector

Jasco DG-2080-53 3-Line Degasser

Jasco LC-Net II/ADC

Jasco PU-2080 Plus Intelligent HPLC Pump

Reprosil C-18-PQ-JASCO, 5 μm , 250 x 10 mm

Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, besaßen HPLC-Qualität und sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Massenspektrometrie

Bruker Daltonics micrOTOF fokus

Die exakten Molekülmassen wurden mit einem Massenaufklärungsvermögen (FWHM) $m/\Delta m > 18000$ bestimmt und die Massengenauigkeit beträgt < 3 ppm.

FT-Infrarotspektroskopie

JASCO FT/IR-430 mit ATR-Probenaufsatz

Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] innerhalb des Messbereichs von 600 bis 4000 cm^{-1} angegeben. Die Bandenintensitäten wurden mit vs = very strong (sehr stark), s = strong (stark), m = medium (mittel) und w = weak (schwach) angegeben.

Kernresonanzspektroskopie

Bruker AVANCE 400 FT-NMR (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz)

Bruker AVANCE III HD 600 FT-NMR (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz)

Alle Spektren wurden bei 27°C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ wurden in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten wurden mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett angegeben. Als interner Standard dienten die Resonanzsignale der Restprotonen des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bei ^1H -NMR-Spektren [$\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta([\text{d}_6]\text{-DMSO}) = 2.50 \text{ ppm}$], bzw. ihre ^{13}C -Resonanzsignale bei ^{13}C -NMR-Spektren [$\delta(\text{CDCl}_3) = 77.16 \text{ ppm}$, $\delta([\text{d}_6]\text{-DMSO}) = 39.52 \text{ ppm}$].

Festkörper-NMR-Messungen

Bruker Avance III HD 600 (^1H : 600 Hz)

Die Spektren wurden mit einem 3.2 mm center-packed Rotor ohne Teflon-Einsatz aufgenommen. Der magische Winkel wurde mit KBr eingestellt und die Frequenzskala wurde mit dem Kohlenstoffsignal von Adamantan bei 38.48 ppm kalibriert. Mit α -Glycin wurden die 90° -Pulse für ^1H (Nutationsfrequenz 100 kHz), das Leistungsniveau während der CP-Kontaktpulse und die Entkopplungsdauer bestimmt. Die ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR/MAS NMR-Spektren wurden in der indirekten Dimension skaliert, um die Skalierung aufgrund der Entwicklung der Magnetisierung während der LG-Entkopplungsperioden zu kompensieren. Alle Experimente wurden bei 273 K durchgeführt, wobei die tatsächliche Proben temperatur aufgrund der Reibungserwärmung und Erwärmung aufgrund der Radiofrequenzp höher war. Für Messungen bei 273.2 K beträgt die kalibrierte Proben temperatur 309 K bei einer MAS-Frequenz von 20 kHz. Die Temperaturkalibrierung wurde mit einer physikalischen Mischung aus KBr und Adamantan nach R.N. Purusottam *et al.* durchgeführt.^[270] Die berechneten NMR-Abschirmkonstanten wurden ausgewertet und in die chemischen NMR-Verschiebungen umgewandelt.

UV/VIS-Spektroskopie

Jasco V-630 Spektrometer

Jasco V-770 Spektrometer

Die Messungen wurden in 1 cm-Quarzküvetten unter Verwendung der aufgeführten Lösungsmittel durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie

Edinburgh Instruments FLS980 Fluoreszenz-Lebensdauerspektrometer

450 W Xenonlampe; doppelter Gitteranregung und Emissionsmonochromator

Photoelektronenvervielfacher (PMT) *R928P*

Die Messungen wurden in 1 cm-Quarzküvetten unter Verwendung der aufgeführten Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung mittels „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast.

Fluoreszenzlebensdauermessungen:

Edinburgh Instruments FLS980 Fluoreszenz-Lebensdauerspektrometer

Edinburgh Instruments 23900 cm⁻¹ (419 nm) Impulslaserdiode

Photoelektronenvervielfacher (PMT) *H10720*

Die Messungen wurden in 1 cm-Quarzküvetten unter Verwendung der aufgeführten Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung mittels „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast.

Cyclovoltammetrie

Die Messungen wurden mit einem *Gamry Reference 600 Potentiostaten* unter Verwendung eines 3-Elektroden-Aufbaus mit einer 2 mm dicken Pt-Arbeits Elektrode, einer Pt-Draht-Gegenelektrode und einer Ag/AgNO₃-Referenzelektrode durchgeführt.

Die in CH_2Cl_2 gelösten Proben wurden vor der Messung durch Spülen mit Argon entgast. Die Messungen wurden für einen einzigen Zyklus durchgeführt, wobei der Scan in anodischer Richtung mit einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mVs^{-1} gestartet wurde. Nach dem ersten Scan wurde Ferrocen zugegeben, um eine eventuelle Potenzialdrift zu korrigieren.

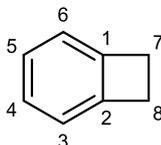
Stabilitätsmessungen unter Beleuchtung:

euroLighting Premium LED (8W Warm Weiß (2700K) mit 800 Lumen; Vollspektrum)

Schmelzpunktbestimmung

Reichert Kofler-Heiztisch

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

6.2 Synthesen und Charakterisierung6.2.1 Synthese des 2,2'-DitetracensBenzocyclobuten (103)

Ein mit 10.0 mL (10.6 g, 75.6 mmol) entgastem α -Chlor-*o*-xylol (**102**) befüllter 25 mL-Schlenkkolben wurde unter Schutzgasatmosphäre an eine *Flash*-Pyrolyse-Apparatur angeschlossen. Die erste Kühlfalle der Apparatur wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eis/Viehsalz) und die zweite Kühlfalle auf $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (flüssiger Stickstoff) gekühlt. Das Ausgangsmaterial wurde langsam auf $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und im Ofen unter vermindertem Druck (0.17 mbar) bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Apparatur mit Stickstoff befüllt. Das Rohprodukt in der ersten Kühlfalle wurde mit NaOH-Lösung (0.1 M, 20 mL) neutralisiert und mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck (4.3 mbar) fraktionierend destilliert, und **103** als farblose Flüssigkeit (3.99 g, 38.3 mmol, 51 %) isoliert.

Sdp.: $38.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.3 mbar);

R_f-Wert: 0.87 (*n*-Pentan);

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21\text{--}7.18$ (m, 2H, 4/5-H), $7.08\text{--}7.04$ (m, 2H, 3/6-H), 3.19 (s, 4H, 7/8-H) ppm;

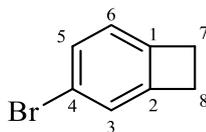
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.0$ (2C_q , C-1/2), 126.8 (2C_t , C-4/5), 122.7 (2C_t , C-3/6), 29.9 (C_s , C-7/8) ppm;

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , $\log \epsilon$) = 247(1.53), 259 (1.44), 266 (1.49), 272 (1.38) nm;

FT-IR (ATR): 3068 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3035 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3018 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 2964 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2929 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2829 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1460 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1423 (w), 997 (w), 910 (w), 777 (w), 713 (w) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 104.1 ($[\text{M}^+]$, 100), 78.1 ($[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]$, 53).

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Sdp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

4-Brom-benzocyclobuten (104)

Eine Lösung aus 3.28 g (31.5 mmol) Benzocyclobuten (**103**) und 48 mg Natriumdodecylsulfat in 40 mL Wasser wurde auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluß wurden innerhalb von 30 Minuten 1.61 mL (5.03 g, 31.5 mmol) Brom zugetropft und die Reaktionsmischung wurde für 3.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit wässriger NaOH-Lösung (1 M) neutralisiert und mit *n*-Hexan extrahiert (3x30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *n*-Pentan) und anschließender Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und das Produkt als farblose Flüssigkeit (2.69 g, 14.7 mmol, 47 %) erhalten.

Sdp.: 70 °C (4.7 mbar);

R_f-Wert: 0.90 (*n*-Pentan);

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.34–7.32 (m, 1H, 5-H), 7.20–7.19 (m, 1H, 3-H), 6.93 (m, 1H, 6-H), 3.18–3.10 (m, 4H, 7/8-H) ppm;

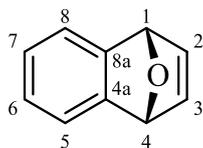
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 147.5 (C_q, C-1), 144.4 (C_q, C-2), 130.0 (C_t, C-5), 126.1 (C_t, C-3), 124.5 (C_t, C-6), 120.7 (C_q, C-4), 29.6 (C_s, C-7), 29.4 (C_s, C-8) ppm;

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 228 (1.70), 268 (0.95), 274 (1.21), 281 (1.12) nm;

FT-IR (ATR): 3068 (w, ν(=C-H_{arom.})), 2968 (w, ν(=C-H_{arom.})), 2931 (m, ν(C-H)), 2825 (w, ν(C-H)), 1579 (m, ν(C=C)), 1454 (m, ν(C=C)), 1430 (m), 1400 (m), 1247 (m), 1201 (w), 1135 (m), 1093 (m), 1038 (m), 866 (s), 811 (vs), 687 (s, ν(C-Br)) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 183.9 ([M⁺, C₈H₇⁸¹Br], 77), 181.9 ([M⁺, C₈H₇⁷⁹Br], 78), 103.0 ([M⁺ -Br], 100), 77.0 ([M⁺ -C₂H₄Br], 61), 51.0 (29).

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Sdp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (105)

20.0 g (104 mmol) 1-Brom-2-chlorbenzol und 32.5 mL frisch destilliertes Furan wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem 250 mL-Kolben auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 34 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in *n*-Hexan) wurde langsam zur Reaktionslösung getropft. Die Lösung wurde weitere 45 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend vorsichtig mit *tert*-Butanol versetzt. Überschüssiges Furan und *tert*-Butanol wurden mittels Destillation *i. Vak.* entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3x30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der feste Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und das Produkt als farbloser Feststoff (6.70 g, 46.5 mmol, 45 %) erhalten.

Smp.: $53\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Rf: 0.1 (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 ; 2:1);

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , $\log \epsilon$) = 227 (0.56) nm;

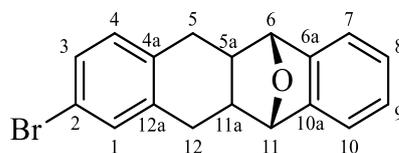
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.24–7.22 (m, 2H, 5/8-H), 7.01 (t, 2H, 3J = 1.0 Hz, 2/3-H), 6.96–6.94 (m, 2H, 6/7-H), 5.70 (s, 2H, 1/4-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.8 (2 C_q , C-4a/8a), 144.0 (2 C_s , C-2/3), 125.4 (2 C_s , C-6/7), 120.9 (2 C_s , C-5/8), 82.9 (2 C_s , C-1/4) ppm;

FT-IR (ATR): 3068 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3047 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3020 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 1448 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1277 (m, $\nu(\text{C-O})$), 1194 (w), 1165 (w), 1128 (w), 1074 (w), 984 (m), 870 (s), 841 (s), 760 (vs), 737 (s), 687 (s), 633 (s) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}+\text{H}]^+$: m/z = 145.06479; gemessen: m/z = 145.07497.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

2-Brom-5,5a,6,11,11a,12-hexahydro-6,11-epoxytetracen (106)

1.21 g (6.62 mmol) 4-Brombenzocyclobuten (**104**), 1.05 g (7.28 mmol) 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**105**) und 145 mg Na₂CO₃ wurden in 17 mL Dodecan in einem XXX-Kolben 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Dodecan gewaschen, erneut in CH₂Cl₂ gelöst und ein weiteres Mal filtriert. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der erhaltene Rückstand aus Toluol umkristallisiert und das Produkt als farbloser Feststoff (1.66 g, 5.07 mmol, 77 %) erhalten.

Smp.: 177 °C (Toluol);

Rf: 0.45 (*n*-Pentan);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 228 (1.68), 259 (0.65), 265 (0.85), 272 (0.92), 278 (0.66) nm;

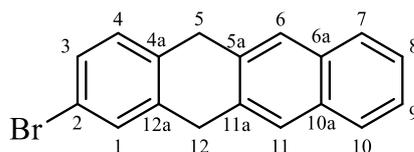
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.26–7.22 (m, 4H, 1/3/7/10-H), 7.17–7.12 (m, 2H, 8/9-H), 7.00–6.98 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, 4-H), 5.13 (s, 2H, 6/11-H), 3.01–2.95 (m, 2H, 5/12-H), 2.76–2.61 (m, 2H, 5/12-H), 2.02–1.98 (m, 2H, 5a/11a-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.6 (2C_q, C-6a/10a), 141.3 (2C_q, C-4a/12a), 138.0 (C_q, C-2), 129.9 (C_t, C-1), 129.2 (C_t, C-3), 128.6 (C_t, C-4), 126.8 (2C_t, C-8/9), 119.6, 119.1 (2C_t, C-7/10), 84.6 (2C_t, C-6/11), 42.8, 42.7 (2C_t, C-5a/11a), 33.0, 32.7 (2C_s, C-5/12) ppm;

FT-IR (ATR): 2991 (w, ν(=C-H_{arom.})), 2956 (w, ν(C-H)), 2923 (m, ν(C-H)), 2854 (w, ν(C-H)), 1594 (m, ν(C=C)), 1477 (w, δ(C-H)), 1460 (m, δ(C-H)), 1440 (w, δ(C-H)), 1273 (w), 1063 (w), 1005 (w), 939 (m), 910 (m), 876 (m), 847 (m), 814 (s), 746 (vs), 660 (s) cm⁻¹;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₁₅BrO+H]⁺: m/z = 327.03790; gemessen: m/z = 327.03948.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

2-Brom-5,12-dihydrotetracen (107)

In einem 100 mL-Kolben wurden 1.07 g (3.28 mmol) 2-Brom-5,5a,6,11,11a,12-hexahydro-6,11-epoxytetracen (**106**) in 25 mL Essigsäureanhydrid vorsichtig mit 1.64 mL HCl (konz.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 h auf 160 °C erhitzt, der entstandene Niederschlag anschließend abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert, und 668 mg (2.16 mmol, 66 %) des Produkts in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Smp.: 162 °C;

R_f-Wert: 0.4 (CH₂Cl₂);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 233 (2.55), 259 (0.43), 265 (0.64), 272 (0.70), 278 (0.43) nm;

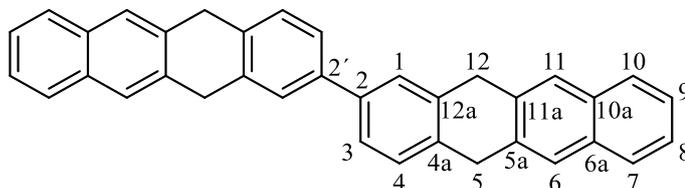
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 – 7.78 (m, 2H, 7/10-H), 7.75 (s, 2H, 6/11-H), 7.49 (d, 1H, ⁴J = 1.7 Hz, 1-H), 7.44–7.41 (m, 2H, 8/9-H), 7.35–7.32 (dd, 1H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 3-H), 7.22 – 7.19 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz, 4-H), 4.06 (s, 2H, 12-H), 4.03 (s, 2H, 5-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.5 (C_q, C-4a), 136.3 (C_q, C-12a), 135.1, 134.4 (2C_q, C-5a/11a), 132.5 (2C_q, C-6a/10a), 130.3 (C_t, C-1), 129.3 (C_t, C-3), 129.0 (C_t, C-4), 127.4 (2C_t, C-7/10), 125.6 (2C_t, C-8/9), 125.5, 125.4 (2C_t, C-6/11), 119.9 (C_q, C-2), 36.7 (C_s, C-12), 36.4 (C_s, C-5) ppm;

FT-IR (ATR): 3049 (w, ν (=C-H_{arom.})), 2964 (w, ν (=C-H)), 2805 (w, ν (=C-H)), 1597 (m, ν (C=C)), 1477 (m, ν (C=C)), 1458 (m, ν (C-H)), 1423 (m), 1174 (w), 1074 (w), 951 (w), 924 (m), 874 (m), 806 (s), 752 (vs) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 310.0 ([M⁺, C₁₈H₁₃⁸¹Br], 45), 308.0 ([M⁺, C₁₈H₁₃⁷⁹Br], 49), 229.1 ([M⁺ -Br], 100), 114.1 ([M²⁺ -Br], 39).

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen (103)

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden 225 mg (815 μmol) Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel, 0.13 mL (11.0 mg, 102 μmol) Cyclooctadien und 138 mg (883 μmol) 2,2'-Bipyridin unter Stickstoffatmosphäre mit 6 mL trockenem DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 80 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurden 420 mg (1.36 mmol) 2-Brom-5,12-dihydrotetracen (**102**) in 10 mL trockenem Toluol gelöst und langsam zur Katalysatorlösung gegeben. Die entstandene Lösung wurde für 72 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, in 300 mL einer wässrigen Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung (EDTA, 0.1 M) dispergiert und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde erneut abfiltriert und mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (4:1), dann CH_2Cl_2) gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelbes Pulver (201 mg, 438 μmol , 65 %) erhalten.

Smp.: 270 °C (Zersetzung);

Rf: 0.4 (*n*-Pentan: CH_2Cl_2 , 4:1);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.81–7.78 (m, 8H, 6/6'/7/7'/10/10'/11/11'-H), 7.58 (s, 2H, 1/1'-H), 7.46–7.39 (m, 8H, 3/3'/4/4'/8/8'/9/9'-H), 4.17 (s, 4H, 12/12'-H), 4.14 (s, 4H, 5/5'-H) ppm;

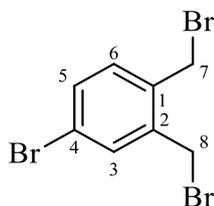
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 139.5 (C_q , C-2), 137.7 (C_q , C-4a), 136.2 (C_q , C-12a), 135.8 (C_q , C-5a/11a), 132.5 (C_q , C-6a/10a), 127.8 (C_t , C-4), 127.4 (2 C_t , C-7/10), 126.1 (C_t , C-1), 125.5 (2 C_t , C-8/9), 125.4 (2 C_t , C-6/11), 125.2 (C_t , C-3), 37.2 (C_s , C-12), 36.7 (C_s , C-5) ppm;

FT-IR (ATR): 2979 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2920 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1545 (w, $\nu(\text{C=C})$), 1475 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1434 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1411 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1340 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1253 (m), 1122 (m), 975 (vs), 958 (vs), 701 (w), 615 (s) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}+\text{H}]^+$: m/z = 459.21073; gemessen: m/z = 459.21019.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[196] überein.

4-Brom-1,2-bis(dibrommethyl)benzol (118)



Eine Lösung aus 1.46 mL (2.00 g, 10.8 mmol) 4-Brom-1,2-dimethylbenzol, 4.42 g (24.9 mmol) *N*-Bromsuccinimid and 78.3 mg (324 mmol) Dibenzoylperoxid in 100 mL Chloroform wurde für 12 Stunden bei 80 °C unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (50 mL) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (2 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit Wasser (2 x 20 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt besteht aus zwei- und dreifach bromierten Produkten und kann für die Umsetzung zu **122** ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Zu analytischen Zwecken wurde eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan) durchgeführt, und das 4-Brom-1,2-bis(dibrommethyl)benzol (**118**) als farbloses Öl, welches bei Raumtemperatur langsam auskristallisiert, isoliert (2.33 g, 6.08 mmol, 63 %).

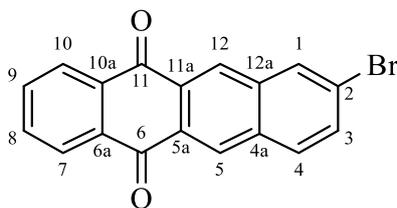
Rf: 0.50 (CyH);

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (d, 1H, 4J = 2.0 Hz, 3-H), 7.43 (dd, 1H, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.0 Hz, 5-H), 7.24 (d, 1H, 3J = 8.2 Hz, 6-H), 4.58 (s, 2H, 7/8-H), 4.49 (s, 2H, 7/8-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 138.7 (C_q , C-2), 135.7 (C_q , C-1), 134.0 (C_t , C-4), 132.7 (C_t , C-5), 132.6 (C_t , 6-C), 123.2 (C_q , C-4), 29.1 (C_s , C-8), 28.8 (C_s , C-7) ppm;

FT-IR (ATR): 3029 (w, $\nu(\text{=C-H})$), 2973 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1589 (w, $\nu(\text{C=C})$), 1562 (w, $\nu(\text{C=C})$), 1481 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1440 (w), 1394 (w), 1214 (m), 1143 (w), 1089 (m), 868 (s), 822 (s), 779 (m), 622 (vs) cm^{-1} .

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) stimmen mit der Literatur^[271] überein.

8-Bromtetracen-5,12-dion (122)

3.74 g (10.9 mmol) 4-Brom-1,2-bis(dibrommethyl)benzol und 2.07 g (13.1 mmol) 1,4-Naphthochinon wurden in 100 mL DMF gelöst und mit 10.9 g (65.5 mmol) Kaliumiodid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Das Produkt wurde als gelbes Pulver (2.23 g, 6.62 mmol, 61 %) erhalten.

Smp.: 294 °C;

Rf: 0.14 (CyH/CHCl₃; 2:1);

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 286 (3.99), 298 (4.02), 322 (3.49), 391 (3.19) nm;

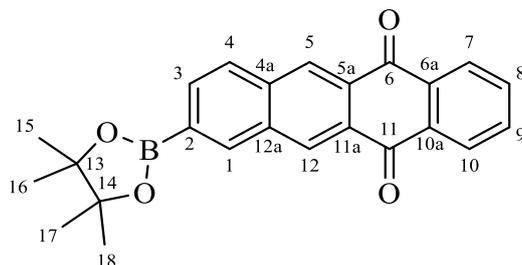
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 1H, 12-H), 8.77 (s, 1H, 5-H), 8.43–8.38 (m, 2H, 7/10-H), 8.29–8.28 (m, 1H, 1-H), 7.98 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, 4-H), 7.87–7.82 (m, 2H, 8/9-H), 7.78 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, 3-H) ppm;

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 182.8 (2C_q, C-6/11), 136.6 (C_q, C-12a), 134.5 (2C_t, C-7/10), 133.7 (C_q, 4a-C), 133.1 (C_t, C-3), 132.2 (C_t, C-1), 131.6 (C_t, C-4), 130.8 (C_q), 130.2 (C_q), 129.6 (C_t, C-12), 128.6 (C_t, C-5), 127.7 (2C_t, C-8/9), 124.4 (C_q), 124.3 (C_q), 121.9 (C_q, C-2) ppm;

FT-IR (ATR): 3064 (w, ν (=C-H_{arom.})), 1666 (vs, ν (C=O)), 1606 (m, ν (C=C)), 1593 (m, ν (C=C)), 1579 (m, ν (C=C)), 1446 (m), 1398 (m), 1319 (m), 1284 (s), 1196 (m), 1163 (m), 1061 (m), 962 (s), 937 (s), 814 (m) cm⁻¹;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₉BrO₂+H]⁺: m/z = 336.98587, gefunden: m/z = 336.98591.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR) stimmen mit der Literatur [212] überein.

8-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)tetracen-5,12-dion (123)

In einem 100 mL-Schlenkkolben wurden 300 mg (890 μmol) 8-Bromtetracen-5,12-dion (**122**) in 30 mL 1,4-Dioxan (abs.) unter Schutzgasatmosphäre mittels „*pump-freeze-thaw*“-Methode entgast. Anschließend wurden 271 mg (1.07 mmol) Bis-(pinakolato)-diboran, 262 mg (2.67 mmol) Kaliumacetat und 31.2 mg (44.5 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ zugegeben und 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden 30 mL H_2O und 30 mL CH_2Cl_2 zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen schließend mit H_2O (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (*Flash*-Chromatographie, SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt und das Produkt als gelbes Pulver (196 mg, 510 μmol , 57 %) erhalten.

Smp.: 246 °C;

R_f: 0.11 (CyH/ CHCl_3 ; 2:1);

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , log ϵ) = 288 (4.44), 299 (4.49), 323 (3.93), 396 (3.76), 415 (3.70) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.92 (s, 1H, 12-H), 8.86 (s, 1H, 5-H), 8.61 (s, 1H, 1-H), 8.43–8.38 (m, 2H, 7/10-H), 8.10–8.03 (m, 2H, 3/4-H), 7.86–7.82 (m, 2H, 8/9-H), 1.41 (s, 12H, 15/16/17/18-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 183.2 (C_q , C-11), 183.1 (C_q , C-6), 138.3 (C_t , C-1), 136.7 (C_q , C-12a), 134.7 (C_q , C-4a), 134.6 (2 C_q , C-6a/10a), 134.2 (2 C_t , C-8/9), 134.1 (C_t , C-3/4), 130.6 (C_q , C-11a), 130.5 (C_t , C-12), 129.9 (C_q , C-5a), 129.5 (C_t , C-5), 129.2 (C_t , C-3/4), 127.7 (C_t , C-7/10), 84.6 (2 C_q , C-13/14), 25.1 (4 C_p , C-15/16/17/18) ppm;

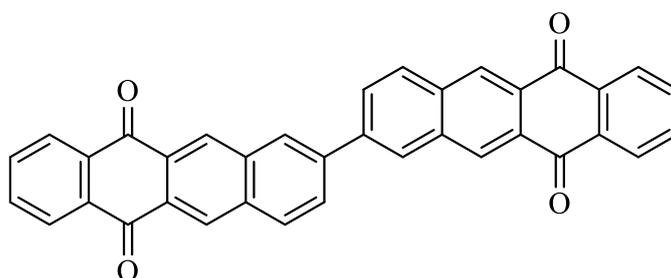
FT-IR (ATR): 3072 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3043 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3003 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2976 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2925 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1670 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1620 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1585

(s, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1381 (s), 1344 (s), 1319 (s), 1275 (vs), 1138 (s), 1082 (m), 966 (s), 928 (m), 852 (m), 704 (vs), 681 (m) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BO}_4+\text{H}]^+$: $m/z = 385.1606$, gefunden: $m/z = 385.1613$.

EA: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BO}_4$: C 75.02 %; H 5.51 %; B 2.81 %; O 16.66 %; gefunden: C: 73.44 %, H: 5.96 %.

2,2'-Ditetracen-6,6',11,11'-tetraon (124)



In einem Schlenkcolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 30 mL THF (mittels „*pump-freeze-thaw*“-Methode entgast) mit 240 mg (624 μmol) 8-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)tetracen-5,12-dion (**123**), 211 mg (624 μmol) Bromtetracen-5,12-dion (**122**), 345 mg (250 mmol) K_2CO_3 und 43 mg (6 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und sehr sorgfältig mit Wasser, Aceton und CH_2Cl_2 gewaschen, und das Produkt (176 mg, 343 μmol , 55 %) als ockerfarbenes, unlösliches Pulver erhalten.

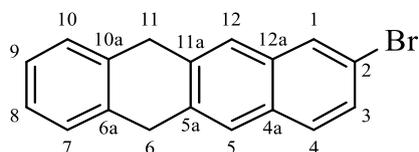
Smp.: $>312\text{ }^\circ\text{C}$;

FT-IR (ATR): 3060 (w, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}})$), 1670 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1617 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1581 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1451 (m), 1396 (m), 1321 (s), 1273 (vs), 1201 (m), 1155 (m), 1115 (w), 958 (m), 937 (m), 916 (m), 854 (w), 808 (m), 783 (m), 704 (vs), 661 (w) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_4+\text{H}]^+$: $m/z = 515.1278$, gefunden: $m/z = 515.1260$.

EA: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C: 83.04 %; H: 3.53 %; O 12.44 %; gefunden: C: 82.49 %, H: 3.46 %.

Weitere Untersuchungen mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie waren aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung nicht möglich.

8-Brom-5,12-dihydrotetracen (125)

In einem Schlenkkolben wurden 577 mg (15.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 mL trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus 1.78 g (13.3 mmol) AlCl₃ in 75 mL trockenem THF wurde langsam zugetropft und anschließend 1.00 g (2.97 mmol) 8-Bromtetracen-5,12-dion (**122**) portionsweise zugegeben. Die resultierende Lösung wurde noch weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt und dann für 4 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und langsam mit 100 mL eines Wasser/THF-Gemischs (1:1) versetzt. CH₂Cl₂ (50 mL) wurde zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (6 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2x30 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc/CyH 2:1) und anschließender Umkristallisation aus Toluol aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Pulver (596 mg, 1.93 mmol, 65 %) erhalten.

Smp.: 204–206 °C;

Rf: 0.55 (CyH/CHCl₃; 2:1);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 234 (2.57), 260 (0.44), 266 (0.66), 275 (0.70), 280 (0.45);

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.94–7.93 (m, 1H, 1-H), 7.72 (s, 1H, 12-H), 7.66–7.64 (m, 2H, 4/5-H), 7.49–7.46 (m, 1H, 3-H), 7.35–7.33 (m, 2H, 7/10-H), 7.23–7.21 (m, 2H, 8/9-H), 4.08 (s, 2H, 6H), 4.07 (s, 2H, 11-H) ppm;

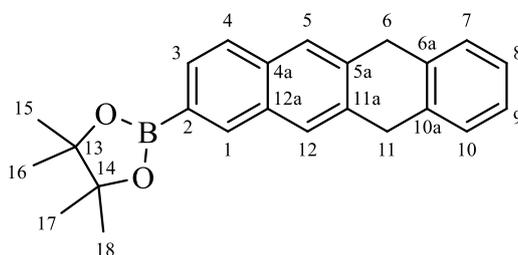
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 137.1 (C_q, C-11a), 136.9 (2C_q, C-6a/10a), 136.5 (C_q, C-5a), 133.6 (C_q, C-12a), 130.9 (C_q, C-4a), 129.3 (C_t, C-1), 129.0 (C_t, C-4), 128.8 (C_t, C-3), 127.4 (2C_t, C-7/10), 126.5 (2C_t, C-8/9), 125.3 (C_t, C-12), 124.4 (C_t, C-5), 119.2 (C_q, C-2), 36.9 (C_s, C-6), 36.9 (C_s, C-11) ppm;

FT-IR (ATR): 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3031 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2960 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2835 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1587 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1479 (s), 1456 (m), 1417 (m), 1213 (w), 1147 (w), 1061 (m), 955 (m), 916 (vs), 877 (s) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}+\text{H}]^+$: $m/z = 309.02734$, gefunden: $m/z = 309.02766$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HRMS) stimmen mit der Literatur ^[272] überein.

2-(6,11-Dihydrotetracen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**124**)



In einem 100 mL Schlenkkolben-Kolben wurden 300 mg (970 μmol) 8-Bromtetracen-5,12-dion (**125**) in 60 mL trockenem 1,4-Dioxan unter Stickstoffatmosphäre mittels „*pump-freeze-thaw*“-Methode entgast. Anschließend wurden 296 mg (1.16 mmol) Bis-(pinakolato)-diboran, 286 mg (2.91 mmol) Kaliumacetat und 12.8 mg (29.1 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ zugegeben und 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden 25 mL H_2O und 25 mL CH_2Cl_2 zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit H_2O (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (*Flash-Chromatographie*, SiO_2 , CHCl_3) gereinigt, und das Produkt (152 mg, 427 μmol , 44 %) als hellgelbes Pulver erhalten.

Smp.: 236 $^\circ\text{C}$;

R_f: 0.76 (CyH/CHCl_3 ; 2:1);

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , $\log \epsilon$) = 236 (3.44), 262 (1.12), 269 (1.34), 2775 (1.45), 283 (1.14) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.31$ (s, 1H, 1-H), 7.78–7.74 (m, 4H, 3/4/5/12-H), 7.35–7.33 (m, 2H, 7/10-H), 7.23–7.20 (m, 2H, 8/9-H), 4.09 (s, 4H, 6/11-H), 1.39 (s, 12H, 15/16/17/18-H) ppm;

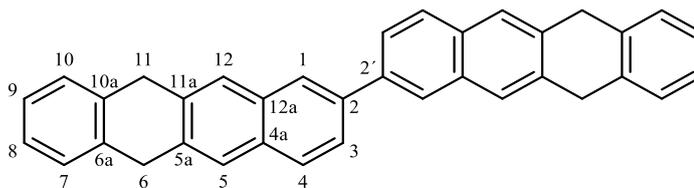
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.2$ (C_q , C-5a/6a/11a/12a), 137.1 (2C_q , C-5a/6a/11a/12a), 135.8 (C_q , 6a/12a-C), 135.7 (C_t , C-1), 134.1 (C_q , C-4a), 131.9 (C_q , C-12a), 130.1 (C_t , C-3), 127.4 (2C_t , C-7/10), 126.5 (C_t , C-4), 126.4 (2C_t , C-8/9), 126.0 (C_t , C-12), 125.2 (C_t , C-5), 84.0 (2C_q , C-13/14), 37.1 (C_s , C-6/11), 37.0 (C_s , C-6/11), 25.1 (4C_p , C-15/16/17/18), ppm;

FT-IR (ATR): 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3021 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2997 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2974 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2950 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1635 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1608 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1466 (m), 1415 (m), 1382 (s), 1342 (s, $\nu(\text{B-O})$), 1306 (s), 1271 (m), 1212 (m), 1164 (w), 1138 (s), 1110 (w), 1078 (s), 967 (m), 953 (m), 926 (m), 894 (w), 856 (s), 836 (m), 812 (m), 760 (s), 737 (s), 686 (s), 671 (m) cm^{-1}

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BO}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 357.2020$, gefunden: $m/z = 357.2026$.

EA: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BO}_2$: C: 80.91 %, H: 7.07 %, B: 3.03 %, O: 8.98 %; gemessen: C: 80.98 %, H: 7.05 %.

6,6',11,11'-Tetrahydro-2,2'-ditetracen (127)



Version A: 540 mg (1.75 mmol) 8-Brom-5,12-dihydrotetracen (**125**), 310 mg (1.14 mmol) Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel, 218 mg (1.40 μmol) 2,2'-Bipyridin und 15 ml THF (abs.) wurden in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre in einem Mikrowellengefäß 40 Minuten bei 80 °C/400 W in der Mikrowelle erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und in 300 mL einer wässrigen Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung (EDTA, 0.1 M) dispergiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde erneut abfiltriert und sorgfältig mit CHCl_3 , CH_2Cl_2 und MeOH gewaschen. Das Produkt wurde als weitgehend unlöslicher, olivfarbener Feststoff (322 mg, 702 μmol , 79 %) erhalten

Versio n B: In einem 250 mL-Schlenkkolben wurde 55 mL Toluol und 5.5 mL Wasser unter Stickstoffatmosphäre dreimal mittels “freeze-pump-thaw”-Methode entgast. 277 mg (895 μmol) 8-Brom-5,12-dihydrotetracen (**125**), 290 mg (814 μmol) 2-(6,11-Dihydrotetracen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**126**), 691 mg (3.26 mmol) K_3PO_4 und 27.0 mg (65.1 μmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) wurden zugegeben und die hellgelbe Reaktionsmischung mit einem weiteren Zyklus entgast. Anschließend wurden 30.0 mg (33.0 μmol) Tris(dibenzylideneaceton)dipalladium(0) zugegeben und die Reaktionslösung für 36 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung über einen Glasfildertiegel filtriert und der Rückstand sorgfältig mit Aceton, CH_2Cl_2 und Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend aus 1,2-Dichlorbenzol umkristallisiert, und das Produkt als nahezu unlöslicher olivfarbener Feststoff (315 mg, 687 μmol , 84 %) erhalten.

Smp.: 213 °C (Zersetzung);

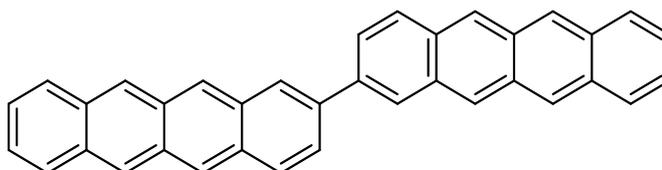
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393K): δ = 8.06 (s, 1H), 7.86–7.75 (m, 4H), 7.31 (s, 2H), 7.19 (s, 2H), 4.11 (s, 8 H, 6/6'/11/11'-H);

FT-IR (ATR): 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3028 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2960 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2860 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2835 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2804 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1487 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1455 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1423 (m), 1375 (w), 1311 (w), 1222 (w), 1209 (w), 1036 (w), 951 (m), 917 (s), 875 (s), 827 (w) cm^{-1}

HRMS (ASAP, neg.): berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}]^{2-}$: m/z = 456.1889; gefunden: m/z = 456.1885.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, HRMS) stimmen mit der Literatur ^[273] überein.

2,2'-Ditetracen (97)



Version A: 117 mg (255 μmol) 2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen (**108**), 174 mg (765 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und 30 mL Xylol (abs.) wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 h unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 30 mL Aceton zugegeben und der ausgefallene rote Feststoff abfiltriert und sorgfältig mit Wasser und Aceton gewaschen. Es wurden 80.0 mg (176 μmol , 69 %) eines leuchtend roten Feststoffs erhalten.

Version B: 130 mg (283 μmol) 5,6',11',12-Tetrahydro-2,2'-bitetracen (**127**), 225 mg (992 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und 20 mL Xylol wurden unter Schutzgasatmosphäre dreimal mittels "freeze-pump-thaw"-Methode entgast. Die Reaktionsmischung wurde für 20 Stunden bei 140 °C gerührt und nach vollständiger Umsetzung des Edukts wurde bei Raumtemperatur 30 mL Aceton zugegeben. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und sehr sorgfältig mit Aceton und Ethanol gewaschen, und das 2,2'-Ditetracen (**97**) als leuchtend roter Feststoff (108 mg, 238 μmol , 84 %) erhalten.

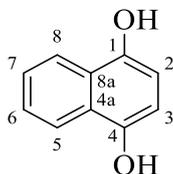
FT-IR (ATR): 3049 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 1628 (w), 1537 (w), 1450 (w), 1159 (w), 999 (w), 955 (w), 902 (s) cm^{-1} ;

HRMS (ASAP, neg.): berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{22}]$: $m/z = 454.1722$; gefunden: $m/z = 454.1727$.

Eine weiterführende spektroskopische Charakterisierung war aufgrund der Unlöslichkeit des Produkts nicht durchführbar. Die erhaltenen Daten (HRMS) stimmen mit der Literatur^[196] überein. Des Weiteren bestätigt das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse die Identität der Verbindung.

6.2.2 Synthese von 5,6,11,12-Tetramethyltetracen, 5,6,11,12-Tetravinyltetracen (101) und 8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo[fg]tetracen (142)

1,4-Naphthodiol (128)



In einem -Rundkolben wurden 9.30 g (58.8 mmol) 1,4-Naphthochinon (**36**) in 400 mL Ethylacetat gelöst und innerhalb von 30 Minuten eine Lösung aus 93.2 g (535 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 400 mL Wasser zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur so stark gerührt, dass keine Phasengrenze sichtbar war. Die Phasen wurden anschließend getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *i. Vak.* wurde das 1,4-Naphthodiol (**128**) als hellroter Feststoff (9.10 g, 56.8 mmol, 97 %) erhalten.

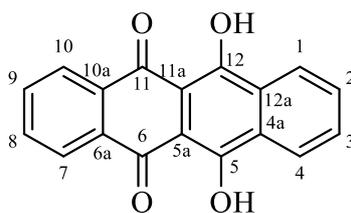
Smp.: 194 – 196 °C (EtOAc);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 9.32$ (s, 2H, OH), 8.05 – 8.00 (m, 2H, 5/8-H), 7.43 – 7.38 (m, 2H, 6/7-H), 6.65 (s, 2H, 2/3-H) ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3275$ (br, $\nu(\text{OH})$), 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 1641 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1596 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1478 (w), 1327 (s), 1262 (m), 1233 (m), 1148 (m), 1058 (s), 1039 (m), 1009 (m), 822 (s), 762 (vs), 743 (vs) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 161.05971$, gemessen: $m/z = 161.05819$.

Die erhaltenen Daten (Smp.) stimmen mit der Literatur ^[274] überein.

6,11-Dihydroxy-5,12-tetracendion (46)

Methode A: In einem Schlenkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 5.91 g (44.3 mmol) Aluminium(III)chlorid in 20 mL Nitrobenzol (abs.) solange gerührt, bis sich das Aluminium(III)chlorid vollständig gelöst hatte. 2.00 g (12.5 mmol) 1,4-Dihydroxynaphthalin (**128**) wurden in 1.87 mL (2.64 g, 13.0 mmol) Phthalsäuredichlorid **129** suspendiert und langsam innerhalb von 20 Minuten über einen Tropftrichter zugegeben und der Tropftrichter mit 10 mL Nitrobenzol nachgewaschen. Die Reaktionslösung wurde 14 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vorsichtig auf eine Mischung aus 150 mL konz. Salzsäure und 15 mL Wasser gegeben und erneut 2 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde der entstandene Feststoff über einen Büchnertrichter abfiltriert und abwechselnd mit je 300 mL konz. HCl und Aceton gewaschen. Der Rückstand wurde in einen Rundkolben überführt, mit 150 mL Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydratlösung (0.4 M in H₂O) versetzt und 5 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Mischung über einen Glasfildertiegel wurde der Rückstand sorgfältig mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen des verbliebenen Feststoffs wurde das Produkt als rotes Pulver (2.41 g, 8.30 mmol, 67 %) erhalten.

Methode B: 7.24 g (45.2 mmol) Naphtho-1,4-diol (**128**), 10.0 g (67.8 mmol) Phthalsäureanhydrid (**130**) und 4.72 g (67.8 mmol) Bor(III)oxid wurden in einem Rundkolben für 2 Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Schmelzkuchen fein gemörsert und in einem Glasfildertiegel mit ca. 90 °C heißem Wasser (250 mL) gewaschen. Anschließend wurde der dunkelrote Feststoff in einem Rundkolben überführt und mit 150 mL einer wässrigen Kaliumnatriumtartrat-Lösung (1 M) versetzt und für 12 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Der Feststoff wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und *i. Vak.* getrocknet. Das Produkt wurde als leuchtend rotes Pulver (8.45 g, 29.1 mmol, 65 %) erhalten.

Smp.: >300 °C (H₂O/Aceton);

R_f-Wert: 0.71 (EtOAc);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 265 (4.22), 432 (3.41), 457 (3.38), 486 (3.58), 520 (3.51) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 15.19 (s, 2H, OH), 8.49 (dd, ⁴*J* = 3.3 Hz, ³*J* = 6.0 Hz, 4H, 2/3/8/9-H), 7.83 (dd, ⁴*J* = 3.3 Hz, ³*J* = 6.0 Hz, 4H, 1/4/7/10-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.6 (C_q, C-5/6/11/12), 132.7 (C_t, C-2/3/8/9), 132.2 (C_q, C-4a/6a/10a/12a), 126.2 (C_t, C-1/4/7/10) ppm;

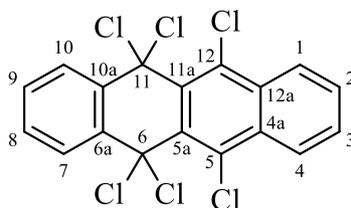
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3433 (w, ν (O-H)), 3183 (br m, ν (O-H)), 3104 (w, ν (=C-H_{arom})), 3070 (w, ν (=C-H_{arom})), 2360(w), 2337 (w), 1624 (w, ν (C=O)), 1577 (w, ν (C=C_{arom})), 1510 (m), 1464 (w), 1413 (m), 1363 (m), 1265 (br s), 1045 (m), 858 (m), 792 (m), 723 (s) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 290.2 ([M⁺], 100), 233.9 (9), 176.2 (9);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₁₀O₄+H]⁺: *m/z* = 291.06519, gemessen: *m/z* = 291.06386.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, Smp.) stimmen mit der Literatur^[139] überein.

5,5,6,11,12,12-Hexachlor-5,12-dihydrotetracen (131)



In einem Schlenkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 2.00 g (6.89 mmol) 6,11-Dihydroxy-5,12-tetracendion (**46**) zusammen mit 14.4 g (68.9 mmol) Phosphor(V)chlorid mit 25.2 mL (43.0 g, 276 mmol) Phosphorylchlorid versetzt. Die dunkelrote Reaktionsmischung wurde 12 h bei 110 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag zu hellbraun erfolgte. Der entstandene Feststoff wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und sorgfältig mit Eisessig und *n*-Hexan gewaschen. Der erhaltene Rückstand wurde 24 h im Exsikkator über Orangegel getrocknet, und das Produkt als hellgelbes Pulver (2.15 g, 4.92 mmol, 71 %) erhalten.

Smp.: 278 °C;

R_f-Wert: 0.78 (EtOAc);

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 306 (3.94), 320 (3.98), 334 (3.83), 346 (3.50) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 (dd, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 7/10-H), 8.13 (dd, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, 1/4-H), 7.79 (2H, dd, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 8/9-H), 7.55 (2H, dd, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2/3-H) ppm;

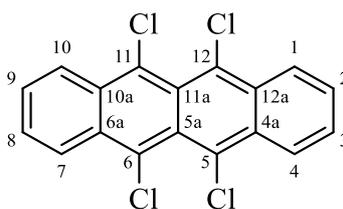
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w, ν (=C-H_{arom.})), 1546 (w, ν (C=C)), 1475 (w), 14139 (w), 1440 (w), 1325 (w), 1238 (w), 1167 (w), 1086 (w), 953 (m), 754 (m), 701 (s, C-Br), 629 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₅], 13), 434.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₆], 16), 404.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₃³⁵Cl₂], 13), 402.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₂³⁵Cl₃], 41), 400.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₄], 63), 398.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₅], 40), 370.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₃³⁵Cl], 11), 368.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₂³⁵Cl₂], 49), 366.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₃], 100), 364.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₄], 80), 332.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₂³⁵Cl], 12), 330.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₂], 27), 328.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₃], 26), 296.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl], 25), 294.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₂], 40), 260.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl], 9), 258.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl], 23), 224.2 (24), 222.2 (20);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₈Cl₅]⁺: m/z = 398.9063, gemessen: m/z = 398.9036.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, Smp., MS) stimmen mit der Literatur^[139] überein.

5,6,11,12-Tetrachlortetracen (47)



8.00 g (18.3 mmol) 5,5,6,11,12,12-Hexachlor-5,12-dihydrotetracen (**131**) und 12.1 g (80.6 mmol) Natriumiodid wurden unter Schutzgasatmosphäre mit 120 mL trockenem DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 153 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf 80 °C abgekühlt und heiß filtriert. Der rote Feststoff wurde sehr sorgfältig mit EtOH, H₂O und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen des Rückstands wurde das Produkt in Form tiefvioletter Nadeln (6.01 g, 16.4 mmol, 90 %) erhalten.

Smp.: 215–218 °C;

R_f-Wert: 0.80 (CyH);

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 304 (4.29), 480 (2.92), 512 (3.21), 549 (3.24) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (dd, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 3.2 Hz, 4H, 1/4/7/10-H), 7.54 (dd, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 3.2 Hz, 4H, 2/3/8/9-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 130.9 (4C_q, C-4a/6a/10a/12a), 128.4 (4C_t, C-2/3/8/9), 127.4 (4C_q, C-5/6/11/12), 126.4 (2C_q, C-5a/11a), 125.5 (4C_t, C-1/4/7/10) ppm;

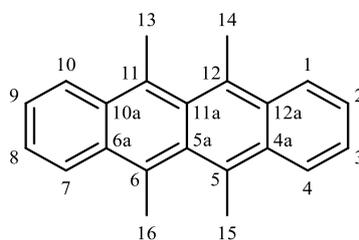
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3106 (w, ν (=C-H_{arom.})), 3068 (w, ν (=C-H_{arom.})), 3021 (w, ν (=C-H_{arom.})), 1675 (w), 1617 (w, ν (C=C)), 1450 (w), 1373 (w), 1267 (s), 1113 (m), 1018 (w), 955 (m), 891 (m), 740 (vs, C-Cl), 709 (m), 652 (s), 622 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₃³⁵Cl], 11), 368.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₂³⁵Cl₂], 49), 366.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₃], 100), 364.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₄], 77), 332.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl₂³⁵Cl], 5), 330.1 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl₂], 10), 328.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₃], 8), 296.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁷Cl³⁵Cl], 24), 294.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl₂], 37), 258.2 ([M⁺ C₁₈H₈³⁵Cl], 12), 224.2 (22), 183.1 (13), 147.1 (21), 129.1 (11), 112.1 (10);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₈Cl₄+H]⁺: m/z = 364.94529, gemessen: m/z = 364.94249.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, Smp.) stimmen mit der Literatur^[139] überein.

5,6,11,12-Tetramethyltetracen (100)



70 mL 1,4-Dioxan (abs.) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit der „freeze-pump-thaw“-Methode entgast (3 Zyklen). 800 mg (2.19 mmol) 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (**47**) und 119 mg (175 μ mol) PEPPSI-IPr wurden zugegeben und die Reaktionslösung langsam innerhalb von 15 min unter Rühren 8.74 mL (26.2 mmol) Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O)

zutropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte und ein weißer Niederschlag entstand. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und nach vollständiger Umsetzung des Edukts wurde die Reaktionsmischung vorsichtig mit einer Mischung aus 150 mL Wasser und 150 mL Ethylacetat versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (150 mL) und ges. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als leuchtend rotes Pulver (359 mg, 1.27 mmol, 58 %) erhalten.

Smp.: 189 °C;

R_f-Wert: 0.55 (CyH);

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 302 (4.45), 479 (2.94), 512 (3.13), 549 (3.13) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 4H, 1/4/7/10-H), 7.40 (dd, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 3.2 Hz, 4H, 2/3/8/9-H), 3.13 (s, 12H, 13/14/15/16-H) ppm;

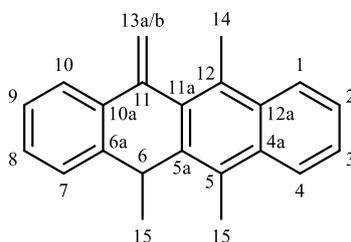
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 132.1 (2C_q, C-5a/11a), 130.2 (4C_q, C-4a/6a/10a/12a), 128.2 (4C_q, C-5/6/11/12), 125.3 (4C_t, C-2/3/8/9), 125.2 (4C_t, C-1/4/7/10), 21.5 (4C_p, C-13/14/15/16) ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w, ν (=C-H_{arom.})), 3039 (w, ν (=C-H_{arom.})), 2960 (w, ν (C-H)), 2914 (w, ν (C-H)), 2889 (w, ν (C-H)), 1614 (w, ν (C=C)), 1454 (w), 1427 (w), 1388 (w), 1122 (w), 974 (w), 737 (s), 622 cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284.1 ([M⁺], 100), 269 ([M⁺ -CH₃], 52), 253.1 ([M⁺ -2CH₃], 24), 239.0 ([M⁺ -3CH₃], 10), 142 (9), 126 (17).

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₂₂H₂₀+H]⁺: m/z = 285.16378, gemessen: m/z = 285.16234.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, Smp., MS, HRMS) stimmen mit der Literatur^[226] überein.

5,6,11-Trimethyl-12-methylen-5,12-dihydrotetracen (132)

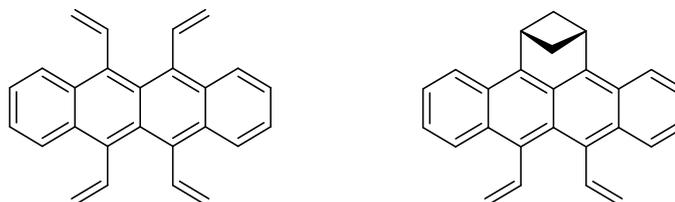
R_f-Wert: 0.28 (CyH);

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 – 8.00 (m, 2H, 1/4-H), 7.54 – 7.50 (m, 1H, 10-H), 7.45 – 7.40 (m, 2H, 2/3-H), 7.28 – 7.18 (m, 3H, 7/8/9-H), 5.80 (d, ²J = 1.5 Hz, 1H, 13-H), 5.34 (d, ²J = 1.5 Hz, 1H, 13-H), 4.46 (q, ³J = 7.2 Hz, 1H, 6-H), 2.83 (s, 3H, 14-H), 2.70 (3H, 15-H), 1.33 (d, ³J = 7.2 Hz, 3H, 16-H) ppm;

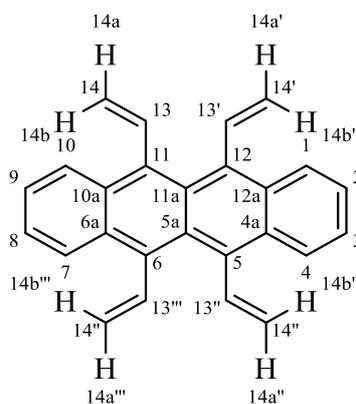
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.1 (C_q, C-11), 141.5 (C_q, C-6a), 139.1 (C_q, C-10a), 137.2 (C_q, C-5a), 134.0 (C_q, C-11a), 132.4 (C_q, C-12a), 132.1 (C_q, C-4a), 128.2 (C_q, C-12), 127.6 (C_t, C-8), 126.9 (C_q, C-5), 126.7 (C_t, C-7), 126.5 (C_t, C-9), 125.7 (C_t, C-1/4), 125.5 (C_t, C-2), 125.2 (C_t, C-3), 124.6 (C_t, C-10), 124.5 (C_t, C-1/4), 117.7 (C_s, C-13), 39.5 (C_t, C-6), 23.2 (C_p, C-16), 17.4 (C_p, C-14), 14.2 (C_p, C-15) ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070 (w, ν (=C-H_{arom.})), 3032 (w, ν (=C-H_{arom.})), 2920 (w, ν (C-H)), 1616 (w), 1504 (w), 1483 (w), 1452 (w), 1381 (w), 1313 (w), 1257 (w), 1119 (w), 1093 (w), 1022 (m), 951 (w), 904 (m), 812 (w), 752 (vs) cm⁻¹;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₂₂H₂₀+H]⁺: m/z = 285.16378, gemessen: m/z = 285.16279.

5,6,11,12-Tetravinyltetracen (101) und (1s,3s)-8,9-divinyl-2,3-dihydro-1H-1,3-methanobenzo-[fg]tetracene (142)

In einem Schlenkkolben wurden 80 mL 1,4-Dioxan (abs.) unter Stickstoffatmosphäre mittels „pump-freeze-thaw“-Methode entgast (3 Zyklen). 2.80 mL (3.03 g, 9.56 mmol) tri-*n*-Butylvinylstannan, 700 mg (1.91 mmol) 5,6,11,12-Tetrachlortetracen (47), 0.15 mL (115 μ mol) Tri-*tert*-Butylphosphin (1 M in Toluol), 2.58 g (17.0 mmol) Cäsiumfluorid und 18.0 mg (39 μ mol) Pd₂(dba)₃ wurden zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei 90 °C unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 mL EtOAc zugegeben und über einen Glasfaltertiegel abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der erhaltene tiefrote Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, *n*-Pentan) getrennt.

5,6,11,12-Tetravinyltetracen (101)

Ausbeute: 178 mg (534 μ mol, 28 %);

Smp.: 107-111 °C;

R_f-Wert: 0.56 (*n*-Pentan);

UV/Vis: λ_{\max} (CHCl₃, log ϵ) = 294 (7.61), 463 (6.18), 492 (5.43), 523 (6.43);

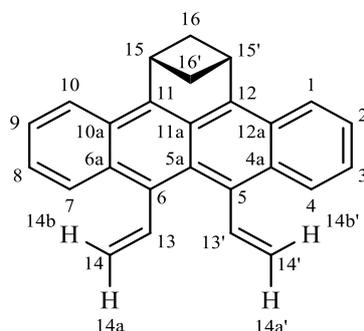
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.21\text{--}8.14$ (m, 4H, 1/4/7/10-H), 7.76 (dd, $^3J = 11.2$ Hz, $^3J = 17.5$ Hz, 4H, 13/13'/13''/13'''-H), 7.34–7.32 (m, 4H, 2/3/8/9-H), 5.66 (dd, $^3J = 11.2$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, 4H, 14a/14a'/14a''/14a'''-H), 5.02 (dd, $^3J = 17.8$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, 4H, 14b/14b'/14b''/14b'''-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.6$ (4C_t , C-13/13'/13''/13'''), 134.4 (4C_q , C-5/6/11/12), 129.6 (4C_q , C-4a/6a/10a/12a), 128.5 (2C_q , C-5a/11a), 126.6 (4C_t , C-1/4/7/10), 124.9 (4C_t , C-2/3/8/9), 119.5 (4C_s , C-14/14'/14''/14''') ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3074$ (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3051 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 3030 (w, $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 2999 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2868 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1618 (w), 1462 (w), 1421 (w), 1377 (w), 1286 (w), 1259 (w), 1117 (w), 1057 (w), 1014 (w), 987 (m), 912 (s), 798 (w), 754 (vs), 692 (m), 646 (m) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}+\text{H}]^+$: $m/z = 333.16378$, gemessen: $m/z = 333.16539$.

(1*S*,3*S*)-8,9-Divinyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3-methanobenzo[fg]tetracen (**142**)



Ausbeute: 133 mg (401 μmol , 21 %);

Smp.: >320 $^{\circ}\text{C}$ (*n*-Pentan);

R_f-Wert: 0.37 (*n*-Pentan);

UV/Vis: λ_{max} (CHCl_3 , $\log \epsilon$) = 316 (7.04), 409 (6.24), 432 (6.21), 459 (6.59), 487 (6.85), 520 (6.86);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.34\text{--}8.32$ (m, 2H, 1/10-H), 8.17–8.14 (m, 2H, 4/7-H), 7.77 (dd, 2H, $^3J = 11.3$ Hz, $^3J = 17.9$ Hz, 13/13'-H), 7.37–7.28 (m, 4H, 2/3/8/9-H), 5.74 (dd, 2H, 3J

= 11.3 Hz, $^2J = 2.3$ Hz, 14a/14a'-H), 5.14 (dd, 2H, $^3J = 17.9$ Hz, $^2J = 2.3$ Hz, 14b/14b'-H), 4.71 (t, 2H, 15/15'-H), 3.10-3.02 (m, 2H, 16/16'-H), 2.18 – 2.13 (m, 2H, 16/16'-H) ppm;

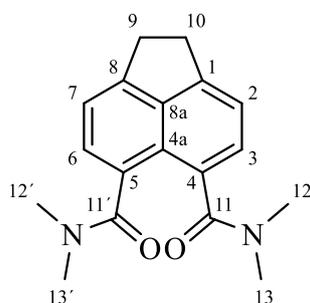
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.5$ (2C_t , C-13/13'), 140.7 (2C_q , C-11/12), 133.0 (2C_q , C-5/6), 130.4 (2C_q , C-4a/6a), 127.7 (2C_t , C-4/7), 127.4 (C_q , C-5a), 124.7 (2C_q , C-10a/12a), 124.5 (2C_t , C-3/8), 124.3 (2C_t , C-2/9), 123.3 (2C_t , C-1/10), 122.8 (C_q , C-11a), 119.8 (2C_s , C-14/14'), 40.2 (2C_t , C-16/16'), 36.8 (2C_s , C-15/15') ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3051 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 3033 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2989 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2939 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2900 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2847 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1620 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1461 (m), 120 (m), 1402 (w), 1386 (m), 1352 (w), 1285 (m), 1253 (w), 1217 (w), 1155 (w), 1123 (w), 1065 (m), 989 (s), 978 (m), 914 (vs) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}+\text{H}]^+$: $m/z = 333.16378$, gemessen: $m/z = 333.16136$.

6.2.3 Synthese von 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (98)

N,N,N',N'-Tetramethylacenaphthen-5,6-dicarbonensäureamid (134)



In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 20.0 g (130 mmol) frisch sublimiertes Acenaphthen (**133**) in 90 mL abs. Chlorbenzol portionsweise mit 55.3 g (415 mmol) Aluminium(III)chlorid versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und vorsichtig 35.8 mL (41.9 g, 389 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 135 °C gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des Acenaphthens wurde die tiefschwarze Reaktionslösung langsam auf 200 mL Eiswasser gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform

(5 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL), H₂O (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i Vak.* entfernt. Der resultierende Rückstand wurde nach sorgfältigem Trocknen aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und das Produkt als farbloses Pulver (32.1 g, 108 mmol, 84 %) erhalten.

Smp.: 114 °C (EtOH/H₂O);

R_f-Wert: 0.20 (EtOAc);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 304 (4.03) nm;

¹H-NMR (400 MHz, [d₆]-DMSO): δ = 7.37 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, 2/7-H), 7.32 (d, ³J = 7.0 Hz, 2H, 3/6-H), 3.39 (s, 4H, 9/10-H), 2.92 (s, 6H, 12/13, 12'/13'-H), 2.74 (s, 6H, 12/13, 12'/13'-H) ppm;

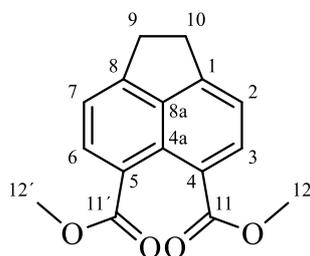
¹³C-NMR (100 MHz, [d₆]-DMSO): δ = 170.2 (2C_q, C-11/11'), 147.1 (2C_q, C-1/8), 139.0 (C_q, C-8a), 129.9 (2C_t, C-3/6), 127.1 (2C_q, C-4/5), 124.7 (C_q, C-4a), 119.3 (2C_t, C-2/7), 34.4 (4C_p, C-12/12'/13/13'), 29.7 (2C_s, C-9/10) ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420 (br. w), 2933 (w, ν(C-H)), 1619 (s, ν(C=O)), 1506 (m), 1448 (m), 1398 (s), 1178 (m), 1106 (m), 867 (m), 634 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 296.3 ([M⁺], 22), 252.3 ([M⁺ - H₂CNCH₃], 100), 209.2 (31), 181.2 ([M⁺ - C(O)NMe₂], 23), 152.2 (26);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₈H₂₀N₂O₂+H]⁺: m/z = 297.15975, gemessen: m/z = 297.16409.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197, 240, 242] überein.

Acenaphthen-5,6-dicarbonsäuredimethylester (**136**)

2.02 g (6.82 mmol) Bisamid **134** wurden in 20 mL konz. HCl gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 80 °C gerührt. Der resultierende gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen, am Rotationsverdampfer *i. Vak.* getrocknet, und die Dicarbonsäure als gelbes Pulver erhalten. Anschließend wurde die Dicarbonsäure in 30 mL Methanol suspendiert und vorsichtig mit 3 mL H₂SO₄ (konz.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage bei 60 °C gerührt und nach vollständiger Umsetzung der Carbonsäure **135** vorsichtig mit 50 mL H₂O versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (1 x 50 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. Vak.* wurde der Rückstand aus 1,4-Dioxan umkristallisiert und das Produkt als hellgelbe Nadeln (1.42 g, 5.25 mmol, 77 %) erhalten.

Smp.: 175–180 °C (Dioxan);

R_f-Wert: 0.30 (CH₂Cl₂);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 316 (4.29) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, 3/6-H), 7.36 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, 2/7-H), 3.90 (s, 6H, 12/12'-H), 3.44 (s, 4H, 9/10-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.3 (2C_q, C-11/11'), 151.0 (2C_q, C-1/8), 139.8 (C_q, C-8a), 132.4 (2C_t, C-3/6), 126.0 (C_q, C-4a), 125.6 (2C_q, C-4/5), 119.3 (2C_t, C-2/7), 51.9 (2C_p, C-12/12'), 30.4 (2C_s, C-9/10) ppm;

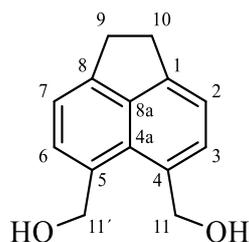
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3030$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2919 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2846 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1716 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1598 (m), 1444 (m), 1276 (s), 1213 (s), 1112 (s), 1064 (m), 964 (m), 850 (m), 767 (m), 742 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270.2 ($[\text{M}^+]$, 41), 239.2 ($[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 100), 196.2 (10), 180.2 (9), 152.2 (14);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}]^+$: $m/z = 270.08866$, gefunden: $m/z = 270.08996$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197] überein.

5,6-Di(hydroxymethyl)acenaphthen (137)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden bei 0 °C 1.69 g (44.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 mL THF (abs.) suspendiert und anschließend vorsichtig 8.00 g (29.6 mmol) des Esters **136** portionsweise zugegeben und die Reaktionsmischung zunächst 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 4 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde vorsichtig 100 mL eines THF/Wasser-Gemisches (2:1) zugegeben und der entstandene weiße Feststoff abfiltriert. Das THF wurde *i. Vak.* aus dem Filtrat entfernt und der erneut ausfallende Niederschlag ebenfalls abfiltriert. Beide Niederschläge wurden vereinigt. Der weiße Feststoff wurde mittels einer Soxhlet-Apparatur mit 1,4-Dioxan aufgereinigt und das Produkt als farbloser faserartiger Feststoff (6.22 g, 28.1 mmol, 94 %) erhalten.

Smp.: 198 °C (Zersetzung, 1,4-Dioxan);

R_f-Wert: 0.60 (EtOAc);

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , $\log \epsilon$) = 301 (5.34) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 7.49$ (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, 3/6-H), 7.25 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, 2/7-H), 5.21 (2H, t, $^3J = 5.1$ Hz, OH), 4.99 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H, 11/11'-H), 3.31 (s, 4H, 9/10-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 146.1$ (2C_q , C-1/8), 140.7 (C_q , C-8a), 134.9 (2C_q , C-4/5), 129.9 (2C_t , C-3/6), 129.0 (2C_q , C-4/5), 124.7 (C_q , C-4a), 119.3 (2C_t , C-2/7), 63.5 (2C_p , C-11/11'), 29.9 (2C_s , C-9/10) ppm;

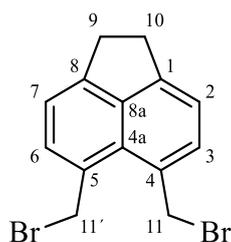
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3342$ (br m, $\nu(\text{O-H})$), 3242 (br m, $\nu(\text{O-H})$), 3049 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2921 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2889 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2839 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1604 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1417 (m), 1354 (m), 1317 (m), 1095 (m), 1043 (m), 1016 (s), 995 (s), 842 (s), 652 (m) cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214.2 ($[\text{M}^+]$, 34), 196.2 ($[\text{M}^+ - \text{OH}]$, 100), 179.2 ($[\text{M}^+ - 2 \text{OH}]$, 20), 167.2 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{OH}]$, 55), 152.2 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}]$, 49);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}]^+$: $m/z = 197.09609$, gefunden: $m/z = 197.09864$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197, 275] überein.

5,6-Di(brommethyl)acenaphthen (**138**)



1.81 g (8.45 mmol) des Diols **137** wurden in 20 mL 1,4-Dioxan suspendiert und mit 16.0 mL konz. Bromwasserstoffsäure (48 % in H_2O) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei RT gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung des Diols wurde die Reaktionsmischung mit 10 mL Wasser versetzt, der entstandene gelb-grüne Feststoff mit Hilfe eines Büchnertrichter abfiltriert und mit 50 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen des grünen Pulvers über Orangelgel und Umkristallisation aus Toluol kann das das Produkt als olivgrüne Nadeln (2.59 g, 7.62 mmol, 90 %) erhalten werden.

Smp.: 161 °C (Toluol);

R_f-Wert: 0.45 (*n*-Pentan/Toluol, 9:1);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ϵ) = 324 (4.11) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, 3/6-H), 7.28 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, 2/7-H), 5.28 (s, 4H, 11/11'-H), 3.37 (s, 4H, 9/10-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.6 (2C_q, C-1/8), 141.5 (C_q, C-8a), 134.2 (2C_t, C-3/6), 129.7 (2C_q, C-4/5), 127.6 (C_q, C-4a), 120.2 (2C_t, C-2/7), 37.0 (2C_s, C-11/11'), 30.4 (2C_s, C-9/10) ppm;

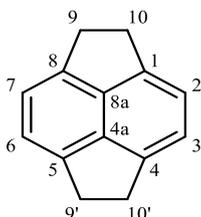
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3037 (w, ν (=C-H_{arom.})), 2996 (w, ν (C-H)), 2916 (w, ν (C-H)), 2832 (w, ν (C-H)), 1595 (s, ν (C=C)), 1439 (m), 1419 (m), 1350 (m), 1275 (m), 1214 (m), 1190 (s), 1138 (m), 843 (s), 761 (m), 652 (s, C-Br) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 342.1 ([M⁺ C₁₄H₁₂⁸¹Br₂], 5), 340.1 ([M⁺ C₁₄H₁₂⁸¹Br⁷⁹Br], 10), 338.1 ([M⁺ C₁₄H₁₂⁷⁹Br₂], 5), 261.2 ([M⁺ C₁₄H₁₂⁸¹Br], 96), 259.2 ([M⁺ C₁₄H₁₂⁷⁹Br], 100), 180.2 ([M⁺ -2 ⁸¹Br], 55), 179.2 ([M⁺ -⁸¹Br -H⁷⁹Br], 50), 178.2 ([M⁺ -2 H⁸¹Br], 32), 152.2 (24), 89.1 (17), 82.0 (13), 76.1 (15);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₄H₁₂Br]⁺: *m/z* = 259.01169, gemessen: *m/z* = 259.01444.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197] überein.

Pyracen (139)



In einem Schlenkkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.68 g (16.7 mmol) 5,6-Dibrommethylacenaphthen (**138**) in 150 mL trockenem Diethylether auf 0 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von 9.67 mL (18.4 mmol, 1.9 N) Phenyllithiumlösung in Di-*n*-butylether

über 1.5 h wurde die Reaktionslösung 3 h bei 0 °C gerührt und anschließend nochmals 5 mL (9.51 mmol) Phenyllithium-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach vollständiger Umsetzung des Dibromids wurde die Lösung mit 30 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der verbliebene Rückstand aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Pyracen wurde als farbloses Pulver erhalten (2.45 g, 13.6 mmol, 81 %).

Smp.: 206 °C (1,4-Dioxan);

R_f-Wert: 0.75 (*n*-Pentan);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 291 (3.91), 301 (4.03), 314 (3.75), 323 (3.69) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (s, 4H, 2/3/6/7-H), 3.42 (s, 8H, 9/9'/10/10'-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.0 (4C_q, C-1/4/5/8), 138.5 (2C_q, C-8a/4a), 120.5 (4C_t, C-2/3/6/7), 31.8 (4C_s, C-9/9'/10/10') ppm;

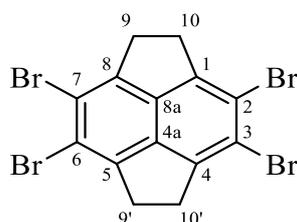
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w, ν(=C-H_{arom.})), 3031 (w, ν(=C-H_{arom.})), 2919 (m, ν(C-H)), 2835 (w, ν(C-H)), 1842 (w), 1653 (w), 1573 (w, ν(C=C)), 1419 (m), 1207 (w), 1118 (w), 1059 (w), 923 (w), 841 (s), 783 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180.1 ([M⁺], 100), 179.2 (47), 165.2 (30), 152.2 (22);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₄H₁₂+H]⁺: m/z = 181.10118, gemessen: m/z = 181.10190.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197, 243] überein.

3,4,7,8-Tetrabrompyracen (140)



Es wurden 1.13 g (6.25 mmol) Pyracen (**139**) in 80 mL Eisessig suspendiert und 5.03 g (36.9 mmol) Zink(II)chlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden 1.50 mL (4.70 g, 29.4 mmol) Brom zugegeben und die Reaktionsmischung 2 d unter Lichtausschluss gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des Pyracens wurden 60 mL ges. Na₂S₂O₃-Lösung zugegeben und für 15 min weitergerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und sehr sorgfältig mit 200 mL Wasser gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde anschließend mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *n*-Pentan, dann Toluol) gereinigt und das Tetrabrompyracen als farbloser Feststoff (1.54 g, 3.11 mmol) erhalten.

Smp.: >300°C;

R_f-Wert: 0.65 (Toluol);

UV/Vis: λ_{max} (CH₂Cl₂, log ε) = 253 (4.25), 301 (3.22), 342 (3.04) nm;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.40 (s, 8H, 9/9'/10/10'-H) ppm;

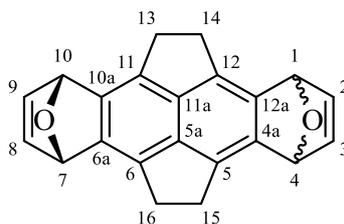
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.1 (2C_q, C-8a/4a), 134.8 (4C_q, C-1/4/5/8), 118.1 (4C_t, C-2/3/6/7), 34.1 (4C_s, C-9/9'/10/10') ppm;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (m, ν(C-H)), 2852 (w, ν(C-H)), 2817 (w, ν(C-H)), 1741 (w), 1540 (m, ν(C=C)), 1466 (m), 1436 (m), 1340 (m), 1255 (m), 1122 (m), 977 (s), 912 (w), 808 (m), 757 (m), 700 (m) cm⁻¹;

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 500.1 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₄], 16), 498.1 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₃⁷⁹Br], 66), 496.1 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₂⁷⁹Br₂], 100), 494.1 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br⁷⁹Br₃], 71), 492.1 ([M⁺ C₁₄H₈⁷⁹Br₄], 20), 418.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₃ -Br], 16), 416.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₂⁷⁹Br -Br], 21), 414.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br⁷⁹Br₂ -Br], 12), 338.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br₂ -2Br], 20), 336.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br⁷⁹Br -2Br], 42), 334.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁷⁹Br₂ -2Br], 25), 256.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁸¹Br -3Br], 23), 254.2 ([M⁺ C₁₄H₈⁷⁹Br -3Br], 18), 177 (16), 176.2 ([M⁺ C₁₄H₈ -4Br], 76), 175.2 (30), 174 (32);

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₁₄H₈]⁺: m/z = 491.73540, gemessen: m/z = 491.72942.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, MS, Smp.) stimmen mit der Literatur^[197] überein.

syn/anti-1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta-[fg,op]tetracen (**141**)

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 430 mg (867 μmol) Tetrabrompyracen (**140**) mit 20 mL THF (abs.), 40 mL Toluol (abs.) und 12 mL Furan (abs.) versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Innerhalb von drei Stunden wurden 0.77 mL (1.91 mmol, 2.5 M Lösung in *n*-Hexan) *n*-Buthyllithium, die zusätzlich mit 3 mL *n*-Hexan verdünnt wurden, zuge tropft. Danach wurde die hellbraune Reaktionslösung innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 30 mL Wasser und 30 mL CHCl_3 versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CHCl_3 extrahiert (3 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 30 mL), ges. Na_2CO_3 -Lösung (30 mL) und ges. NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak* entfernt und der Rückstand mittels *Flash*-Chromatographie (SiO_2 , CHCl_3 , dann $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (1:1)) gereinigt. Das Produkt **141** wurde als Mischung aus *syn*- und *anti*-Isomer (132 mg, 423 μmol , 49 %) erhalten.

Smp.: $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung);

R_f-Wert: 0.15 (CHCl_3);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.97\text{--}6.94$ (m, 4H, 1/4/7/10-H), $5.78\text{--}5.77$ (m, 4H, 2/3/8/9-H), $3.42\text{--}3.23$ (m, 8H, 13/14/15/16-H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.0$ (4C_t , C-2/3/8/9), 139.9 (4C_q , C-4a/6a/10a/12a), 135.6 (2C_q , C-5a/11a), 132.0 (4C_q , C-5/6/11/12), 80.5 (4C_t , C-1/4/7/10), 30.2 (4C_s , C-13/14/15/16) ppm;

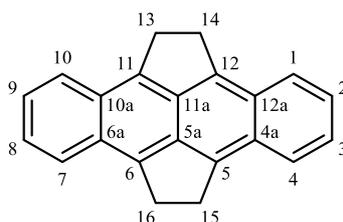
UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , $\log \epsilon$) = 347 (2.76), 330 (2.64), 314 (2.53), 283 (3.15), 256 (3.50) nm;

FT-IR (ATR): 3002 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2920 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2839 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1618 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1543 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1439 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1375 (m), 1280 (m), 1009 (m), 978 (m), 868 (vs), 843 (vs), 816 (vs), 706 (vs), 646 (s) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[C_{22}H_{16}O_2+H]^+$: $m/z = 313.12231$, gemessen: $m/z = 313.12248$.

Die erhaltenen Daten (1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, HRMS) stimmen mit der Literatur^[197] überein.

1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (98)



In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 mL THF (abs.) entgast („freeze-pump-thaw“-Methode, drei Zyklen) und anschließend 3.06 mL (5.28 g, 27.9 mmol) Titan(IV)chlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit 353 mg (9.28 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 0.60 mL frisch destilliertes Triethylamin versetzt und für 40 Minuten bei 90 °C gerührt. Die entstandene schwarz-grüne Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 580 mg (1.86 mmol) *syn/anti*-1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta-[fg,op]tetracen (**141**) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 12 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt chromatographisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung des Edukts wurde die Lösung vorsichtig mit 70 mL Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (4x100 mL) unter Lichtausschluss extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (70 mL) und ges. NaCl-Lösung (70 mL) gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der violette Rückstand wurde aus $CH_2Cl_2/MeOH$ bei -78 °C umkristallisiert, mit wenig kaltem Methanol und *n*-Pentan nachgewaschen und über Orange gel im Exsikkator getrocknet und das Produkt als dunkelrotes Pulver (208 mg, 742 μ mol, 40 %) erhalten.

Smp.: Zers. >230 °C (Lit.: Zers. >230 °C);

R_f-Wert: 0.40 (*n*-Pentan);

UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2 , log ϵ) = 287 (3.39), 410 (2.31), 453 (2.10), 484 (2.30), 520 (2.34) nm;

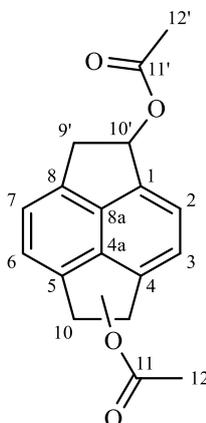
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.06–8.02 (m, 4H, 1/4/7/10-H), 7.41–7.38 (m, 4H, 2/3/8/9-H), 3.97 (s, 8H, 13/14/15/16-H) ppm;

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.0 (4C_q, C-5/6/11/12), 128.1 (4C_q, C-4a/6a/10a/12a), 126.5 (4C_t, C-1/4/7/10), 124.0 (4C_t, C-2/3/8/9), 30.1 (4C_s, C-13/14/15/16) ppm;

FT-IR (ATR): 3056 (w, ν(=C-H_{arom.})), 2918 (m, ν(C-H)), 2868 (m, ν(C-H)), 1637 (m, ν(C=C)), 1603 (m, ν(C=C)), 1456 (m, ν(C=C)), 1441 (m, δ(C-H)), 1398 (m, δ(C-H)), 1290 (w), 1221 (m), 1049 (m), 746 (vs) cm⁻¹;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für [C₂₂H₁₆+H]⁺: m/z = 281.13248, gemessen: m/z = 281.13333.

Die erhaltenen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, HRMS.) stimmen mit der Literatur^[197] überein.

6.2.4 Versuche zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracens (99)1,5-Diacetoxypyracen (147a) und (1,6)-Diacetoxypyracen (147b)

In einem Rundkolben wurden 746 mg (4.14 mmol) Pyracen (**131**) in 80 mL Eisessig gelöst und auf 60 °C erhitzt. Zu der Reaktionslösung wurde portionsweise Blei(II,IV)-oxid gegeben und jeweils solange gerührt, bis die orangene Färbung verschwunden war. Nach vollständiger Zugabe wurde weitere 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Die vollständige Umsetzung des Edukts wurde dünnschichtchromatographisch geprüft und anschließend wurden 70 mL H₂O zugefügt und die Reaktionslösung mit Et₂O (4x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Der ölige Rückstand wurde mit wenig MeOH versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Produkt (324 mg, 1.09 mmol, 27 %) wurde als hellgelbes Pulver erhalten.

R_f-Wert: 0.85 (EtOAc);

Smp.: 189 °C;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58–7.53 (m, 2H, 2/3/6/7-H), 7.37–7.31 (m, 2H, 2/3/6/7-H), 6.71–6.67 (m, 2H, 10/10'-H), 3.95–3.88 (m, 2H, 9/9'-H), 3.44–3.37 (m, 2H, 9/9'-H), 2.10 (s, 6H, 12/12'-H) ppm;

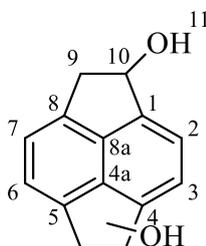
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.1 (2C_q, C-4/5), 139.7 (2C_q), 138.0 (2C_q, C-4a/8a), 135.5 (2C_q), 123.9 (2C_t), 121.6 (2C_t), 77.5 (2C_t, C-10/10'), 40.5 (2C_s, C-9/9'), 21.3 (2C_p, C-12/12') ppm;

FT-IR (ATR): 3030 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2927 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1724 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1419 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1371 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1234 (vs), 1167 (m), 1022 (s), 993 (s), 804 (s), 607 (m) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 237.0910$, gemessen: $m/z = 237.0912$.

Die erhaltenen Daten (Smp.) stimmen mit der Literatur^[276-277] überein.

1,5-Dihydroxypyracen (**148a**) und (1,6)-Dihydroxypyracen (**148b**)



Zu einer Lösung von 324 mg (1.09 mmol) Tetrahydrocyclopenta[fg]acenaphthylendiylacetat (**147**) in 20 mL Ethanol wurden unter Rühren 87 mg NaOH in 2 mL H_2O zugegeben und die Reaktionslösung 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Die vollständige Umsetzung des Edukts wurde dünnschichtchromatographisch geprüft und die Reaktionsmischung mit 20 mL H_2O versetzt und mit CH_2Cl_2 (5x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (2x20 mL) und ges. NaCl-Lösung (1x30 mL) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , EtOAc) gereinigt und das hellgelbe Produkt als Isomerengemisch (67 mg, 316 μmol , 29 %) erhalten.

R_f-Wert: 0.65 (EtOAc);

¹H-NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 7.45\text{--}7.38$ (m, 2H, 6/7-H), 7.29–7.22 (m, 2H, 2/3-H), 5.70–5.67 (m, 2H, 10/10'-H), 5.62–5.59 (m, 2H, 11/11'-H), 3.77–3.70 (m, 2H, 9/9'-H), 3.12–3.06 (m, 2H, 9/9'-H) ppm;

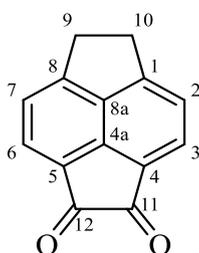
¹³C-NMR (100 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 142.5$ (2C_q, C-1/4), 139.1 (2C_q, C-5/8), 135.6 (2C_q, C-4a/8a), 121.7 (2C_t, C-6/7), 120.8 (2C_t, C-2/3), 74.5 (2C_t, C-10/10'), 43.0 (2C_s, C-9/9') ppm;

FT-IR (ATR): 3554 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3529 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3330 (vb, $\nu(\text{O-H})$), 3028 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)), 2939 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2910 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2825 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1734 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1417 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1387 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1226 (m), 1205 (m), 1157 (m), 1068 (vs), 1041 (s), 1024 (s), 962 (m), 912 (m), 843 (s), 762 (s) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 212.0832$; gemessen: $m/z = 212.0825$; berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]$: $m/z = 195.0804$; gemessen: $m/z = 195.0814$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, IR, MS) stimmen mit der Literatur^[277] überein.

5,6-Dihydrocyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2-dion (**153**)



Zu einer Lösung aus 17.3 g (64.8 mmol) Aluminiumbromid in 50 mL 1,2,4-Trichlorbenzol wurde unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung aus 4.00 g (24.9 mmol) Acenaphthen (**133**) und 7.41 mL (11.2 g, 49.8 mmol) Oxalylbromid (**152**) in weiteren 50 mL 1,2,4-Trichlorbenzol langsam innerhalb von 4 h bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und nach vollständiger Umsetzung des Edukts 100 mL 1,2-Dichlorbenzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend langsam auf Eis gegeben, mit 200 mL Diisopropylether versetzt und erneut für 1 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und der hellbraune Rückstand mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt und das Produkt (1.65 g, 7.94 μmol , 31 %) als gelbe Nadeln erhalten.

Smp: 291 °C (Zersetzung);

R_f-Wert: 0.92 (CH_2Cl_2);

UV/Vis: λ_{max} (MeCN, $\log \epsilon$) = 323 (3.72), 374 (2.68), 399 (2.39) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 8.00$ (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, 3/6-H), 7.59 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, 2/7-H), 3.65 (s, 4H, 9/10-H) ppm;

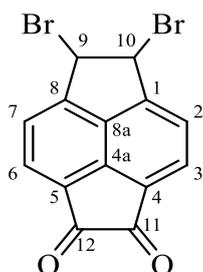
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{d}_6]$ -DMSO): $\delta = 187.4$ (2C_q , C-11/12), 153.1 (2C_q , C-4a/8a), 145.7 (2C_q , C-4/5), 138.1 (2C_q , C-1/8), 124.4 (2C_t , C-3/6), 121.9 (2C_t , C-2/7), 33.0 (2C_s , C-9/10) ppm;

FT-IR (ATR): 2960 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2923 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1720 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1656 (s, $\nu(\text{C=C})$), (1434 (m, $\delta(\text{C-H})$), 1415 (m), 1265 (m), 1216 (m), 1133 (m), 1054 (m) 952 (m), 848 (s), 823 (m), 750 (m) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 209.05971$; gemessen: $m/z = 209.060601$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, Smp.) stimmen mit denen der Literatur^[241, 262] überein.

5,6-Dibrom-5,6-dihydrocyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2-dion (**154**)



In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 520 mg (2.50 mmol) 5,6-Dihydrocyclo-penta[fg]acenaphthylen-1,2-dion (**153**) in 50 mL CHCl_3 (abs.) gelöst und mit 1.11 g (6.24 mmol) NBS und 20 mg Benzoylperoxid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei 80 °C gerührt, anschließend mit 50 mL H_2O versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CHCl_3 extrahiert (3x 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 10 mL), ges. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) und ges. NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend *i. Vak.* entfernt. Die Reinigung des braunen Rückstands erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) und anschließende Umkristallisation des Rohprodukts aus CHCl_3/CyH . Es wurden 212 mg (579 μmol , 23 %) des Produkts als gelber Feststoff erhalten.

Smp: 188 °C;

R_f-Wert: 0.57 (CH_2Cl_2);

UV/Vis: λ_{max} (MeCN, log ϵ) = 216 (4.26), 320 (4.05), 333(3.13) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.21$ (d, 2H, $^3J = 7.2$ Hz, 3/6-H), 7.89 (d, 2H, $^3J = 6.2$ Hz, 2/7-H), 6.06 (s, 2H, 9/10-H) ppm;

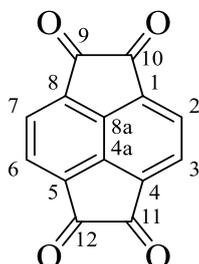
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{d}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 186.3$ (2C_q , C-11/12), 146.3 (2C_q , C-1/8), 144.5 (C_q , C-4a), 133.2 (C_q , C-8a), 127.0 (2C_q , C-4/5), 125.2 (2C_t , C-3/6), 124.7 (2C_t , C-2/7), 54.0 (2C_s , C-9/10) ppm;

FT-IR (ATR): 3073 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1743 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1664 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1485 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1446 (w, $\delta(\text{C-H})$), 1362 (w), 1265 (m), 1223 (w), 1132 (m), 1072 (m) 966 (s), 854 (vs), 839 (m), 733 (m), 687 (vs) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$: $m/z = 364.88073$; gemessen: $m/z = 364.88096$.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, Smp.) stimmen mit denen der Literatur^[241] überein.

Cyclopenta[fg]acenaphthylen-1,2,5,6-tetraon (150)



In einem Schlenk Kolben wurden unter Argonatmosphäre wurden 277 mg (1.33 mmol) 5,6-Dihydrocyclopenta[fg]acenaphthyl-en-1,2-dion (**153**) in 20 mL Chlorbenzol (abs.) gelöst und mit 959 mg (2.66 mmol) Benzylselensäureanhydrid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei 135 °C gerührt und der entstandene orangefarbene Niederschlag abfiltriert, gründlich mit ges. NaHCO_3 -Lösung (50 mL) und CH_2Cl_2 (50 mL) gewaschen und über Orangegel im Exsikkator getrocknet. Kleine Mengen des Produkts wurden für analytische Zwecke aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Es wurden 283 mg (1.20 mmol, 90 %) eines gelben Pulvers erhalten.

Smp: >300 °C;

R_f-Wert: 0.37 (CH_2Cl_2);

UV/Vis: λ_{\max} (MeCN, $\log \epsilon$) = 278 (3.36), 291 (3.36), 305 (3.55), 319 (3.74), 335 (3.71), 351 (3.40) nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{-DMSO}$): δ = 8.30 (s, 4H, 2/3/6/7-H) ppm;

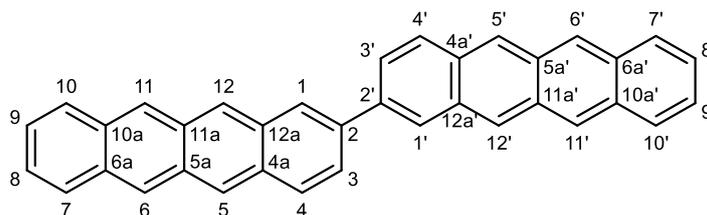
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{d}_6]\text{-DMSO}$): δ = 185.4 (4C_q , C-9/10/11/12), 141.8 (2C_q , C-4a/8a), 131.7 (4C_q , C-1/4/5/8), 122.8 (4C_t , C-2/3/6/7) ppm;

FT-IR (ATR): 3078 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1728 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1658 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1577 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1267 (s, $\delta(\text{C-H})$), 1221 (m), 1078 (s), 1026 (m), 974 (m), 862 (m), 727 (m) cm^{-1} ;

HRMS (APCI-DIP, pos.): berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}+\text{H}]^+$: m/z = 237.01824; gemessen: m/z = 237.03120.

Die erhaltenen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) stimmen mit der Literatur^[264] überein.

6.3 Theoretische Berechnungen der Parameter im Festkörper-NMR von 2,2'-Ditetracen



Tab. 1: Überblick über die erhaltenen chemischen Verschiebungen im NMR mit und ohne semiempirische Dispersionskorrektur.

carbon atom	$\delta^{1\text{H},\text{woDisp}}$	$\delta^{1\text{H},\text{Disp}}$	$\delta^{13\text{C},\text{woDisp}}$	$\delta^{13\text{C},\text{Disp}}$
1	6.7040	6.6969	125.8498	125.8597
2			133.6143	133.7719
3	7.2083	7.2079	124.2843	124.2324
4	4.6919	4.7359	131.4274	131.6301
4a			130.3614	130.5363
5	4.4491	4.4588	128.4637	128.4777
5a			129.4072	129.2556
6	4.8271	4.8132	129.9367	129.7346
6a			131.279	131.1008
7	6.336	6.3179	132.7371	132.6584
8	8.0023	8.0042	126.3257	126.3528

9	7.5459	7.5350	128.0608	128.0173
10	5.0724	5.0623	131.7750	131.7359
10a			131.0959	130.7473
11	4.3927	4.3728	129.3426	129.1438
11a			129.3648	129.3306
12	4.7650	4.7572	129.9825	129.8886
12a			131.3311	131.4520
1'	6.7224	6.7137	125.6869	125.6958
2'			133.7633	133.9030
3'	7.2355	7.2315	124.0819	124.0077
4'	4.6689	4.7107	131.7256	131.8787
4'a			130.3636	130.4685
5'	4.3935	4.4015	128.6335	128.5969
5'a			129.1834	128.9949
6'	4.7477	4.7325	130.2044	130.0150
6'a			130.9548	130.7460
7'	6.2099	6.1868	133.0522	132.9684
8'	8.1078	8.0918	126.5727	126.4764
9'	7.7057	7.6827	127.3294	127.2688
10'	5.0846	5.0729	131.8649	131.8363
10'a			131.2739	130.9203
11'	4.4125	4.3868	129.0719	128.8546
11'a			129.5276	129.4550
12'	4.8263	4.8120	129.8767	129.7696
12'a			131.5034	131.5949

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Abb.	Abbildung
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
Äq.	Äquivalente
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
CyH	Cyclohexan
d	Tag
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
ges.	gesättigt
h	Stunde
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
MeOH	Methanol
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ Buttersäuremethylester
ppm	<i>parts per million</i>
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SiO ₂	Siliziumdioxid

Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

Abkürzungen in der Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br s	breites Singulett
br d	breites Dublett
C _p	primärer Kohlenstoff
C _s	sekundärer Kohlenstoff
C _t	tertiärer Kohlenstoff
C _q	quartärer Kohlenstoff
<i>J</i>	Kopplungskonstante
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vs	very strong (sehr stark)
s	strong (stark)
m	medium (mittel)
w	weak (schwach)

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Shaw, P. F. Seidler, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 3-9.
- [2] P. R. Coxon, M. Coto, E. Juzeliunas, D. J. Fray, *Prog. Nat. Sci.* **2015**, *25*, 583-590.
- [3] B. Ceccaroli, O. Lohne, E. J. Øvrelid, *Phys. Status Solidi C* **2012**, *9*, 2062-2070.
- [4] F. Thuselt, in *Physik der Halbleiterbauelemente: Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**, 307-347.
- [5] Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen, Jahresbericht **2017**, 23.
- [6] H. Wu, S. N. Melkote, S. Danyluk, *Adv. Eng. Mater.* **2012**, *14*, 342-348.
- [7] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Prog. in Photovolt. Res. Appl.* **2004**, *12*, 69-92.
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [9] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574-2580.
- [10] X. Guo, A. Facchetti, *Nat. Mat.* **2020**, *19*, 922-928.
- [11] N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou, *Nature* **1987**, *327*, 403-405.
- [12] W. Liang, J. Lei, C. R. Martin, *Synth. Met.* **1992**, *52*, 227-239.
- [13] J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **1995**, *74*, 103-106.
- [14] M.-K. Song, Y.-T. Kim, B.-S. Kim, J. Kim, K. Char, H.-W. Rhee, *Synth. Met.* **2004**, *141*, 315-319.
- [15] J. A. Reedijk, H. C. F. Martens, S. M. C. van Bohemen, O. Hilt, H. B. Brom, M. A. J. Michels, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 475-476.
- [16] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, S. Masubuchi, S. Kazama, *Synth. Met.* **1995**, *69*, 371-372.
- [17] J. E. Österholm, P. Passiniemi, H. Isotalo, H. Stubb, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 213-218.

- [18] D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, R. W. Lenz, S. Antoun, *Polymer* **1987**, *28*, 567-573.
- [19] S. Karg, W. Riess, M. Meier, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4186-4191.
- [20] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 285-290.
- [21] K. Lee, S. Cho, S. Heum Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Nature* **2006**, *441*, 65-68.
- [22] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.
- [23] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chem. in unserer Zeit* **2010**, *44*, 174-189.
- [24] L. Stiny, *Aktive elektronische Bauelemente: Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2016**, 5-38.
- [25] M. Rehahn, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30.
- [26] R. Huebener, *Leiter, Halbleiter, Supraleiter*, Springer Spektrum, Berlin, **2017**, 47-54.
- [27] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 5484-5496.
- [28] G. Dearnaley, *Nature* **1975**, *256*, 701-705.
- [29] M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Asia J.* **2014**, *9*, 1212-1225.
- [30] Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Kárpáti, T. C. Sutherland, L. Nyulászi, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9878-9889.
- [31] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-206.
- [32] E. F. Kelley, *Inf. Disp.* **2013**, *29*, 6-11.
- [33] G. M. Phelan, *Inf. Disp.* **2018**, *34*, 10-15.
- [34] C. I. Park, M. Seong, M. A. Kim, D. Kim, H. Jung, M. Cho, S. H. Lee, H. Lee, S. Min, J. Kim, M. Kim, J.-H. Park, S. Kwon, B. Kim, S. J. Kim, W. Park, J.-Y. Yang, S. Yoon, I. Kang, *J. Soc. Inf. Disp.* **2018**, *26*, 287-295.
- [35] R. Young, *Inf. Disp.* **2019**, *35*, 24-29.
- [36] Y. Li, J.-Y. Liu, Y.-D. Zhao, Y.-C. Cao, *Mater. Today* **2017**, *20*, 258-266.

- [37] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mat.* **2021**, *33*, 2005630.
- [38] M. Riede, D. Spoltore, K. Leo, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002653.
- [39] E. Pulli, E. Rozzi, F. Bella, *Energy Convers. Manag.* **2020**, *219*, 112982.
- [40] Y. Huang, C. K. Luscombe, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1039-1049.
- [41] S. Ganesan, S. Mehta, D. Gupta, *Opto-Electron. Rev.* **2019**, *27*, 298-320.
- [42] J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mat.* **2014**, *26*, 3821-3838.
- [43] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [44] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M. K. Riede, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 034506.
- [45] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1-14.
- [46] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691-1699.
- [47] U. Würfel, J. Herterich, M. List, J. Faisst, M. F. M. Bhuyian, H.-F. Schleiermacher, K. T. Knupfer, B. Zimmermann, *Solar RRL* **2021**, *5*, 2000802.
- [48] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
- [49] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [50] S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
- [51] Y.-F. Lim, Y. Shu, S. R. Parkin, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3049-3056.
- [52] M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. Ni Mhuircheartaigh, *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 2737-2774.
- [53] Y. Terao, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103515.
- [54] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489-6491.

- [55] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888-893.
- [56] A. Arjona-Esteban, J. Krumrain, A. Liess, M. Stolte, L. Huang, D. Schmidt, V. Stepanenko, M. Gsänger, D. Hertel, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13524-13534.
- [57] D. Bialas, C. Zhong, F. Würthner, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18654-18664.
- [58] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 2872-2875.
- [59] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. P. Russell, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886-3893.
- [60] J. Zhang, S. Sarrafpour, T. E. Haas, P. Müller, S. W. Thomas, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6182-6189.
- [61] L. F. Fieser, *J. Chem. Educ.* **1930**, *7*, 2609.
- [62] K. Hummer, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 081202.
- [63] W.-Q. Deng, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8614-8621.
- [64] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [65] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- [66] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460-492.
- [67] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. d. S. Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764-3774.
- [68] K. Hannewald, P. A. Bobbert, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1535-1537.
- [69] R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymonski, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500-10505.
- [70] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 14-24.
- [71] J. Krüger, F. Eisenhut, D. Skidin, T. Lehmann, D. A. Ryndyk, G. Cuniberti, F. García, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, G. Trinquier, J.-P. Malrieu, F. Moresco, C. Joachim, *ACS Nano* **2018**, *12*, 8506-8511.

- [72] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1964**, 32-39.
- [73] E. J. C. Erich Clar, *The Aromatic Sextet*, J. Wiley, **1972**.
- [74] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22-22.
- [75] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145-150.
- [76] J. Poater, R. Visser, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem* **2007**, *72*, 1134-1142.
- [77] G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *J. Org. Chem* **2005**, *70*, 2509-2521.
- [78] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 223-237.
- [79] J. Poater, M. Duran, M. Solà, *Front. Chem.* **2018**, *6*.
- [80] C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4455-4472.
- [81] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643-3646.
- [82] M. K. Cyrański, B. T. Stępień, T. M. Krygowski, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9663-9667.
- [83] M. Randić, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449-3606.
- [84] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [85] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 697-704.
- [86] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 289-290.
- [87] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 705-711.
- [88] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [89] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399-3412.
- [90] G. H. Sarova, M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 402-407.
- [91] B. A. Qualizza, J. W. Ciszek, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 629-634.

- [92] S. Duan, J. Turk, J. Speigle, J. Corbin, J. Masnovi, R. J. Baker, *J. Org. Chem* **2000**, *65*, 3005-3009.
- [93] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3163-3173.
- [94] C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 104-110.
- [95] M. Klaper, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13744-13747.
- [96] P. Coppo, S. G. Yeates, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 3001-3005.
- [97] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [98] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
- [99] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980-4986.
- [100] S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7509-7518.
- [101] S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. Fridman-Marueli, D. Sheberla, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803-10816.
- [102] D. W. Bjarneson, N. O. Petersen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *63*, 327-335.
- [103] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 330-342.
- [104] J. Burgos, M. Pope, C. E. Swenberg, R. R. Alfano, *Phys. Status Solidi B* **1977**, *83*, 249-256.
- [105] A. Rao, R. H. Friend, *Nature Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17063.
- [106] N.-G. Park, H. Segawa, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 2970-2977.
- [107] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510-519.
- [108] S. Rühle, *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139-147.
- [109] P. M. Zimmerman, F. Bell, D. Casanova, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19944-19952.

- [110] W.-L. Chan, T. C. Berkelbach, M. R. Provorse, N. R. Monahan, J. R. Tritsch, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, J. Gao, X. Y. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321-1329.
- [111] D. Casanova, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 324-334.
- [112] E. G. Fuemmeler, S. N. Sanders, A. B. Pun, E. Kumarasamy, T. Zeng, K. Miyata, M. L. Steigerwald, X. Y. Zhu, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, N. Ananth, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 316-324.
- [113] K. Aryanpour, A. Shukla, S. Mazumdar, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6966-6979.
- [114] M. B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361-386.
- [115] M. J. Y. Tayebjee, A. A. Gray-Weale, T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2749-2754.
- [116] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
- [117] J. J. Burdett, C. J. Bardeen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1312-1320.
- [118] T. Okamoto, K. Nakahara, A. Saeki, S. Seki, J. H. Oh, H. B. Akkerman, Z. Bao, Y. Matsuo, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1646-1649.
- [119] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [120] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986-4987.
- [121] Y. Chen, L. Shen, X. Li, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5700-5708.
- [122] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [123] Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 273-276.
- [124] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [125] C. D. Moureu, Charles; Dean, P. M, *Compt. rend.* **1926**, *182*, 1440-1443.
- [126] C. D. Moureu, Charles; Enderlin, Leon, *Compt. rend.* **1928**, *187*, 406-407.
- [127] C. E. Dufraisse, Leon, *Soc. Chim. Fr.* **1932**, *51*, 132-144.

- [128] D. Braga, A. Jaafari, L. Miozzo, M. Moret, S. Rizzato, A. Papagni, A. Yassar, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4160-4169.
- [129] J. A. Dodge, J. D. Bain, A. R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4190-4198.
- [130] M. L. Clapham, E. C. Murphy, C. J. Douglas, *Synthesis* **2021**, *53*, 461-474.
- [131] S. Bergantin, M. Moret, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 6035-6041.
- [132] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, M. E. Michel-Beyerle, G. G. Gurzadyan, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 8307-8312.
- [133] V. Jankus, E. W. Snedden, D. W. Bright, E. Arac, D. Dai, A. P. Monkman, *Physical Rev. B* **2013**, *87*, 224202.
- [134] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, C. Soci, M. E. Michel-Beyerle, G. G. Gurzadyan, *Physical Rev. B* **2013**, *87*, 201203.
- [135] I. Breen, R. Tempelaar, L. A. Bizimana, B. Kloss, D. R. Reichman, D. B. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11745-11751.
- [136] G. B. Piland, J. J. Burdett, D. Kurunthu, C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1224-1236.
- [137] J. T. Ly, S. A. Lopez, J. B. Lin, J. J. Kim, H. Lee, E. K. Burnett, L. Zhang, A. Aspuru-Guzik, K. N. Houk, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3757-3761.
- [138] K. A. McGarry, W. Xie, C. Sutton, C. Risko, Y. Wu, V. G. Young, J.-L. Brédas, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2254-2263.
- [139] E. Yagodkin, Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16544-16548.
- [140] M. Mamada, H. Katagiri, T. Sakanoue, S. Tokito, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 442-448.
- [141] G. Xie, S. Hahn, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7593-7596.
- [142] W. A. Ogden, S. Ghosh, M. J. Bruzek, K. A. McGarry, L. Balhorn, V. Young, L. J. Purvis, S. E. Wegwerth, Z. Zhang, N. A. Serratore, C. J. Cramer, L. Gagliardi, C. J. Douglas, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 643-658.
- [143] T. Geiger, S. Schundelmeier, T. Hummel, M. Ströbele, W. Leis, M. Seitz, C. Zeiser, L. Moretti, M. Maiuri, G. Cerullo, K. Broch, J. Vahland, K. Leo, C. Maichle-Mössner, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3420-3434.

- [144] B. Shen, T. Geiger, R. Einholz, F. Reicherter, S. Schundelmeier, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3149-3158.
- [145] M. L. Tang, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446-455.
- [146] X. Feng, Q. Li, J. Gu, F. A. Cotton, Y. Xie, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 887-894.
- [147] B. M. Medina, D. Beljonne, H.-J. Egelhaaf, J. Gierschner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 111101.
- [148] P. E. Hofmann, M. W. Tripp, D. Bischof, Y. Grell, A. L. C. Schiller, T. Breuer, S. I. Ivlev, G. Witte, U. Koert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16501-16505.
- [149] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 225-232.
- [150] M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4750-4758.
- [151] T. Sun, L. Shen, H. Liu, X. Sun, X. Li, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1116*, 200-206.
- [152] A. Li, S.-H. Wen, J.-L. Song, W.-Q. Deng, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1054-1059.
- [153] X. Li, C. Golz, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9496-9500.
- [154] P. Gawel, C. Dengiz, A. D. Finke, N. Trapp, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4341-4345.
- [155] S. Katsuta, D. Miyagi, H. Yamada, T. Okujima, S. Mori, K.-i. Nakayama, H. Uno, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1454-1457.
- [156] J. E. Anthony, J. Gierschner, C. A. Landis, S. R. Parkin, J. B. Sherman, R. C. Bakus II, *Chem. Commun.* **2007**, 4746-4748.
- [157] S. Salman, M. C. R. Delgado, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3593-3601.
- [158] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540-2543.
- [159] C. Kitamura, Y. Abe, T. Ohara, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, T. Komatsu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890-898.
- [160] C. Kitamura, H. Tsukuda, A. Yoneda, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3033-3040.

- [161] C. Kitamura, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 506-514.
- [162] S. R. Bheemireddy, P. C. Ubaldo, P. W. Rose, A. D. Finke, J. Zhuang, L. Wang, K. N. Plunkett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15762-15766.
- [163] Y. Du, H. B. Lovell, F. Lirette, J.-F. Morin, K. N. Plunkett, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1456-1461.
- [164] M. Smet, J. Van Dijk, W. Dehaen, *Synlett* **1999**, *1999*, 495-497.
- [165] A. R. Mohebbi, F. Wudl, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2642-2646.
- [166] H. Xia, D. Liu, X. Xu, Q. Miao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4301-4303.
- [167] H. D. Becker, L. Hansen, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 277-279.
- [168] R. Sangaiah, A. Gold, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3205-3211.
- [169] R. H. G. Neilen, U. E. Wiersum, *Chem. Commun.* **1996**, 149-150.
- [170] L. W. Jenneskens, M. Sarobe, *Polycycl. Aromat. Compd.* **1999**, *14*, 169-178.
- [171] H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 355-356.
- [172] C. Lütke Eversloh, Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12756-12762.
- [173] J. D. Wood, J. L. Jellison, A. D. Finke, L. Wang, K. N. Plunkett, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15783-15789.
- [174] A. Naibi Lakshminarayana, J. Chang, J. Luo, B. Zheng, K.-W. Huang, C. Chi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3604-3607.
- [175] S. R. Bheemireddy, P. C. Ubaldo, A. D. Finke, L. Wang, K. N. Plunkett, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3963-3969.
- [176] G. C. Kulkarni, J. L. Morales-Cruz, W. A. Hussain, I. J. Garvey, K. N. Plunkett, *Synlett* **2018**, *29*, 2572-2576.
- [177] Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308-9312.
- [178] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 569-578.

- [179] M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4160-4163.
- [180] E. A. Margulies, C. E. Miller, Y. Wu, L. Ma, G. C. Schatz, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1120-1125.
- [181] J. Sung, A. Nowak-Król, F. Schlosser, B. Fimmel, W. Kim, D. Kim, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9029-9032.
- [182] Y. Wu, Y. Wang, J. Chen, G. Zhang, J. Yao, D. Zhang, H. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9400-9404.
- [183] C. M. Mauck, Y. J. Bae, M. Chen, N. Powers-Riggs, Y.-L. Wu, M. R. Wasielewski, *Chem. Photo. Chem.* **2018**, *2*, 223-233.
- [184] S. N. Sanders, E. Kumarasamy, K. J. Fallon, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1079-1084.
- [185] T. Yamakado, S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Matsumoto, A. Osuka, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5438-5443.
- [186] S. N. Sanders, E. Kumarasamy, A. B. Pun, M. T. Trinh, B. Choi, J. Xia, E. J. Taffet, J. Z. Low, J. R. Miller, X. Roy, X. Y. Zhu, M. L. Steigerwald, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8965-8972.
- [187] L. Catti, H. Narita, Y. Tanaka, H. Sakai, T. Hasobe, N. V. Tkachenko, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9361-9367.
- [188] M. Chen, A. F. Coleman, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 6999-7009.
- [189] A. Aster, F. Zinna, C. Rumble, J. Lacour, E. Vauthey, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2361-2371.
- [190] N. V. Korovina, J. Joy, X. Feng, C. Feltenberger, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10179-10190.
- [191] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, K. Müllen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 518-522.
- [192] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, W. W. Schoeller, K. Müllen, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14240-14250.
- [193] N. V. Korovina, S. Das, Z. Nett, X. Feng, J. Joy, R. Haiges, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 617-627.

- [194] M. Mamada, K. Goushi, R. Nakamura, H. Kaji, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 800-803.
- [195] K. Shizu, C. Adachi, H. Kaji, *ACS Omega* **2021**, *6*, 2638-2643.
- [196] M. Roth, M. Ahles, C. Gawrisch, T. Schwalm, R. Schmechel, C. Melzer, H. von Seggern, M. Rehahn, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13445-13454.
- [197] J. Auerswald, Julius-Maximilians Universität Würzburg, Dissertation, **2014**.
- [198] M. Rehahn, M. Roth, H. V. Seggern, R. Schmechel, M. Ahles, Patent WO/2007/000268, **2005**.
- [199] S. Kuroda, M. Oda, K. Kanayama, S. Furuta, S. Zuo, N. C. Thanh, M. Kyogoku, M. Mouri, R. Miyatake, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8119-8122.
- [200] M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4266-4268.
- [201] R. J. Spangler, B. G. Beckmann, J. H. Kim, *J. Org. Chem* **1977**, *42*, 2989-2996.
- [202] J. W. Barton, D. J. Rowe, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 299-302.
- [203] K. J. Stone, M. M. Greenberg, S. C. Blackstock, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3659-3671.
- [204] R. G. Carlson, K. Srinivasachar, R. S. Givens, B. K. Matuszewski, *J. Org. Chem* **1986**, *51*, 3978-3983.
- [205] R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Grüniger, A. Früh, T. Chassé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435-4442.
- [206] M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, *Synthesis* **1986**, *1986*, 328-330.
- [207] J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246.
- [208] J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2873-2889.
- [209] W. Oppolzer, *Heterocycles* **1980**, *14*, 1615-1630.
- [210] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 270-276.
- [211] K. Alder, M. Fremery, *Tetrahedron* **1961**, *14*, 190-200.
- [212] C. Kitamura, N. Taka, T. Kawase, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 139-146.

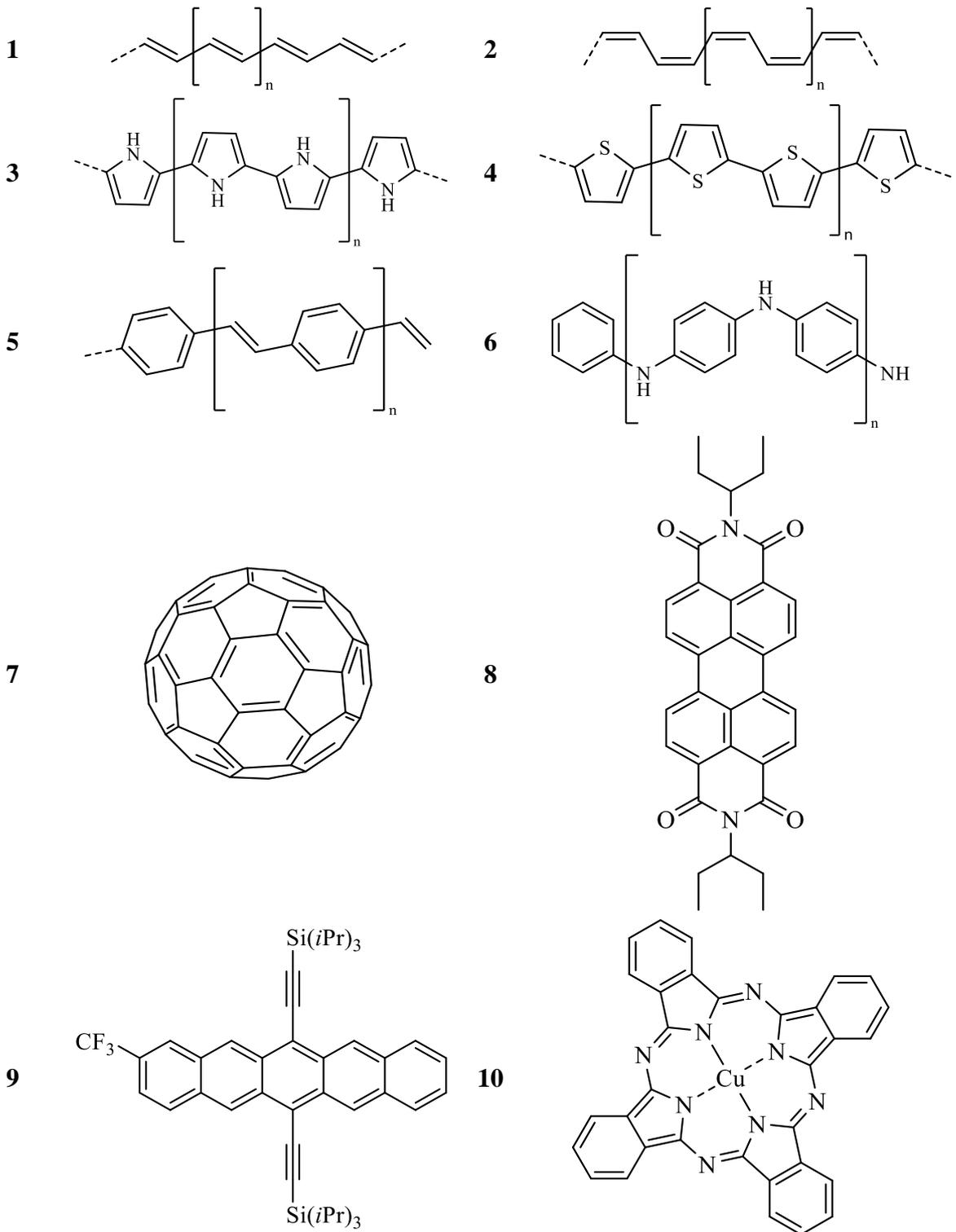
- [213] T. J. Carey, J. L. Snyder, E. G. Miller, T. Sammakia, N. H. Damrauer, *J. Org. Chem* **2017**, *82*, 4866-4874.
- [214] P. Grüninger, M. Polek, M. Ivanović, D. Balle, R. Karstens, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, R. Ovsyannikov, H. F. Bettinger, H. Peisert, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 19491-19498.
- [215] L. Zhao, R. I. Kaiser, W. Lu, M. Ahmed, M. M. Evseev, E. K. Bashkirov, V. N. Azyazov, C. Tönshoff, F. Reicherter, H. F. Bettinger, A. M. Mebel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11334-11338.
- [216] S. Kotha, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 1221-1236.
- [217] G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1976**, *32*, 1420-1423.
- [218] M. Chen, Y. Zhao, L. Yan, S. Yang, Y. Zhu, I. Murtaza, G. He, H. Meng, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 722-727.
- [219] U. Müller, L. Roos, M. Frank, M. Deutsch, S. Hammer, M. Krumrein, A. Friedrich, T. B. Marder, B. Engels, A. Krueger, J. Pflaum, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 19435-19446
- [220] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2005**, 567-570.
- [221] J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024401.
- [222] C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245101.
- [223] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [224] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
- [225] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453-457.
- [226] E. Yagodkin, C. J. Douglas, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3037-3040.
- [227] C. Weizmann, L. Haskelberg, T. Berlin, *J. Chem.Soc.(Resumed)* **1939**, 398-401.
- [228] D. T. Witiak, S. Goswami, G. E. Milo, *J. Org. Chem* **1988**, *53*, 345-352.
- [229] H. Hart, B. Ruge, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3143-3146.

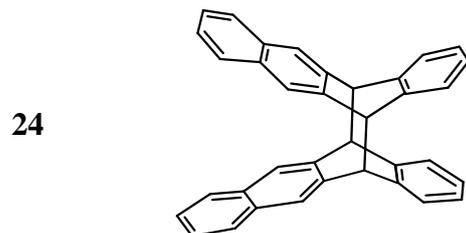
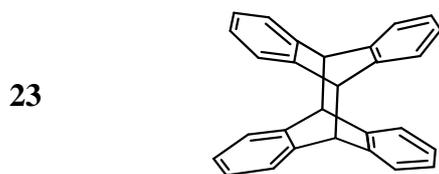
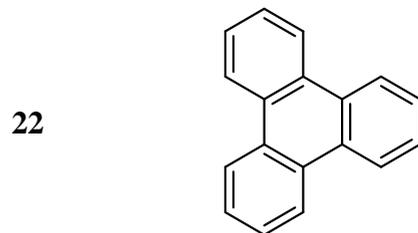
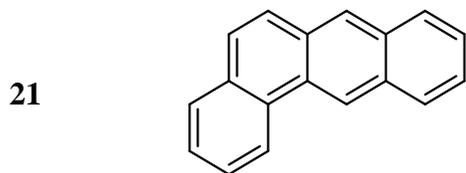
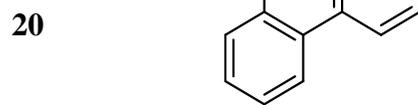
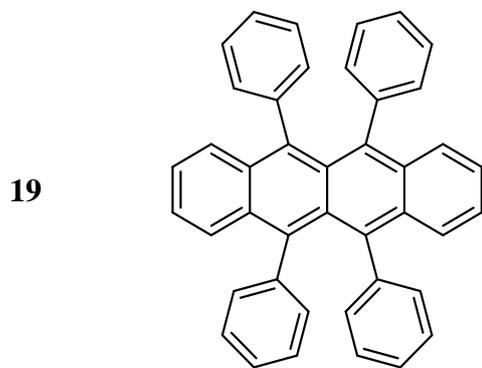
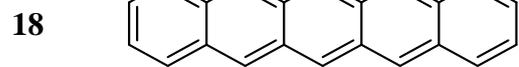
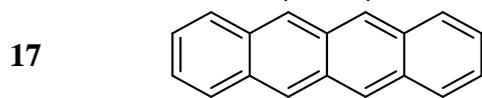
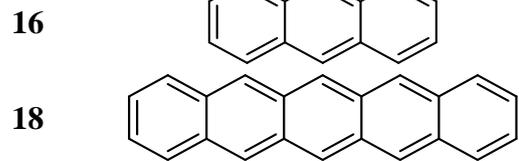
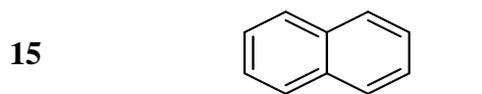
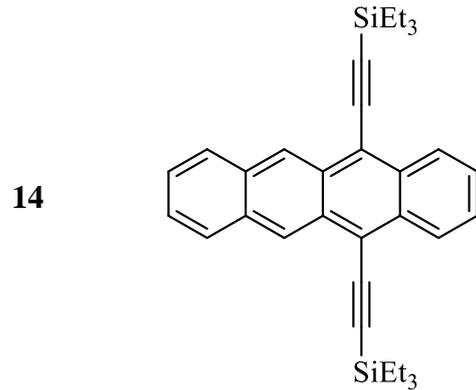
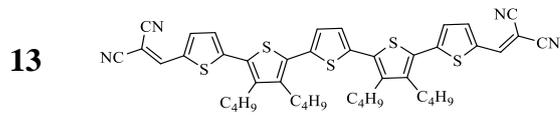
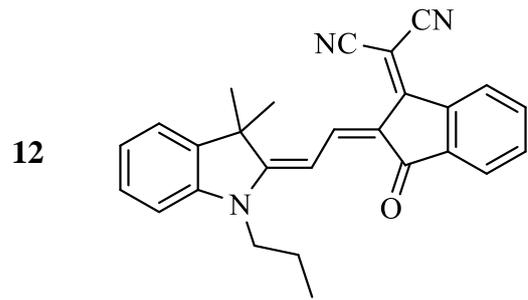
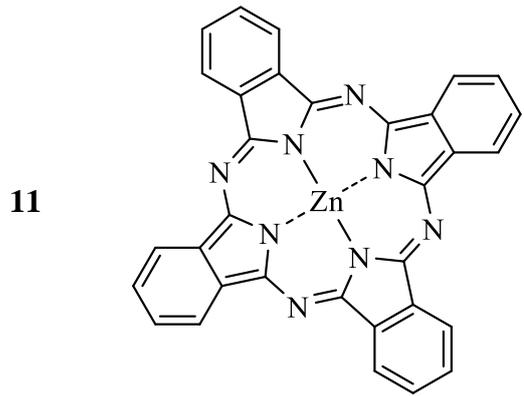
- [230] H. Hart, C.-y. Lai, G. Chukuemeka Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5203-5224.
- [231] R. Zhu, C.-Y. Jiang, B. Liu, S. Ramakrishna, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 994-1000.
- [232] S. G. Awuah, J. Polreis, J. Prakash, Q. Qiao, Y. You, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *224*, 116-122.
- [233] V. Balasubramanian, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 567-641.
- [234] J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes, L. M. N. B. F. Santos, *Opt. Mater.* **2016**, *58*, 51-60.
- [235] T.-S. Ahn, R. O. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz, C. J. Bardeen, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 086105.
- [236] C. Burgdorff, T. Kircher, H. G. Löhmannsröben, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1988**, *44*, 1137-1141.
- [237] C. Burgdorff, H. G. Löhmannsröben, *J. Lumin.* **1994**, *59*, 201-208.
- [238] C. Burgdorff, S. Ehrhardt, H. G. Loehmannsroeben, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4246-4249.
- [239] R. Dabestani, M. Nelson, M. E. Sigman, *Photochem. and Photobiol.* **1996**, *64*, 80-86.
- [240] B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 737-745.
- [241] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 853-854.
- [242] R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1022-1026.
- [243] J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8151-8161.
- [244] H. N. C. Wong, X. U. E. Long Hou, *Synthesis* **1985**, *1985*, 1111-1115.
- [245] X. M. Wang, X. Hou, Z. Zhou, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem* **1993**, *58*, 7498-7506.
- [246] G. L. Simmons, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 872-874.
- [247] O. Kataeva, M. Nohr, K. Ivshin, S. Hampel, B. Büchner, M. Knupfer, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 471-481.

- [248] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2568-2570.
- [249] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- [250] J. Meinwald, J. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 725-731.
- [251] J. Meinwald, J. A. Kapecki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6235-6237.
- [252] S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6238-6240.
- [253] M. Gallhof, L. Kell, M. Brasholz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1772-1775.
- [254] T. Matsuda, N. Yonekubo, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 1760-1764.
- [255] E. M. Coyanis, J.-L. Panayides, M. A. Fernandes, C. B. de Koning, W. A. L. van Otterlo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5222-5239.
- [256] A. Iuliano, P. Piccioli, D. Fabbri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3711-3714.
- [257] M. C. Bonifacio, C. R. Robertson, J.-Y. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522-8526.
- [258] S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Côté, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2923-2926.
- [259] E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1954**, 3569-3574.
- [260] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2376-2378.
- [261] J. Cason, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 3-4.
- [262] K. Tagami, M. Hashimoto, H. Ohru, Canon Kabushiki Kaisha, Patent WO2012014908A1, **2012**.
- [263] A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, H. E. Folsom, F. R. Fronczek, R. Sygula, A. Sygula, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3857-3860.
- [264] M. D. Clayton, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9127-9130.
- [265] M. Hermann, D. Wassy, D. Kratzert, B. Esser, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7374-7387.
- [266] A. Ghosh, M. Budanovic, T. Li, C. Liang, M. Klein, C. Soci, R. D. Webster, G. G. Gurzadyan, A. C. Grimsdale, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 2571-2579.

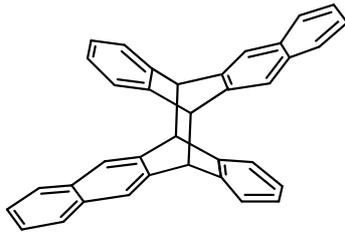
-
- [267] H. G. Kim, H. H. Choi, E. Song, K. Cho, E. J. Choi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 8070-8076.
- [268] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212-6220.
- [269] H.-G. Korth, P. Mulder, *J. Org. Chem* **2015**, *80*, 8206-8216.
- [270] R. N. Purusottam, G. Bodenhausen, P. Tekely, *J. Magn. Reson.* **2014**, *246*, 69-71.
- [271] T. A. Croce, S. K. Hamilton, M. L. Chen, H. Muchalski, E. Harth, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6028-6031.
- [272] B. Kim, S. H. Choi, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19864-19877.
- [273] R. Dorel, P. R. McGonigal, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11120-11123.
- [274] Z. florjańczyk, E. Szymańska-Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 127-137.
- [275] L. A. Carpino, S. Göwecke, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2824-2830.
- [276] A. G. Anderson, R. G. Anderson, *J. Org. Chem* **1958**, *23*, 517-520.
- [277] T. Hiroyuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 661-669.

7.3 Substanzverzeichnis

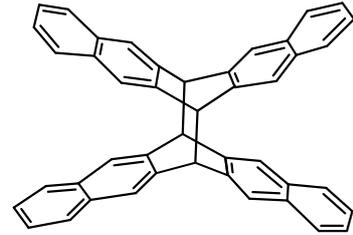




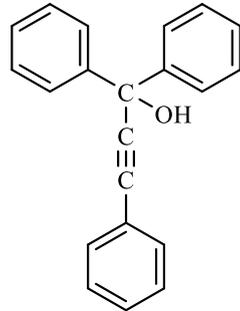
25



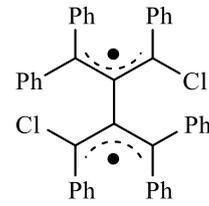
26



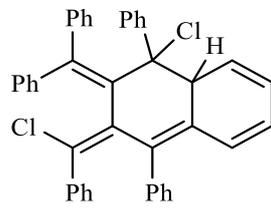
27



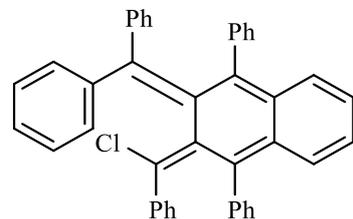
28



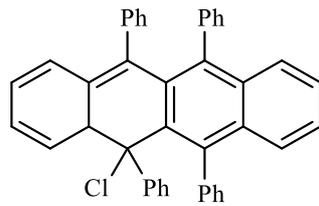
29



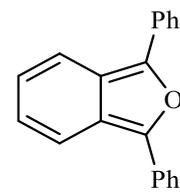
30



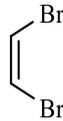
31



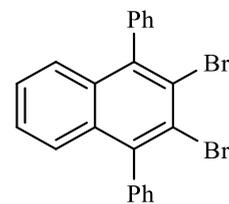
32



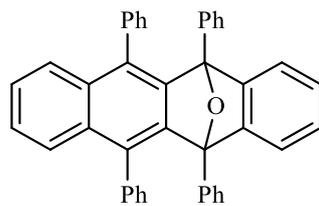
33



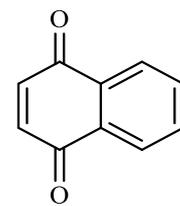
34



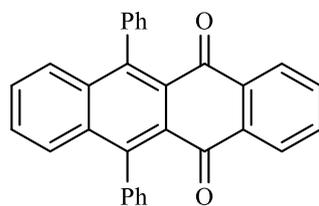
35



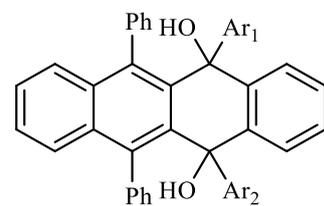
36



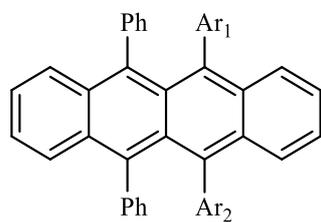
37



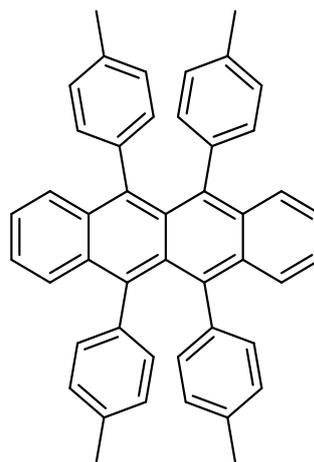
38



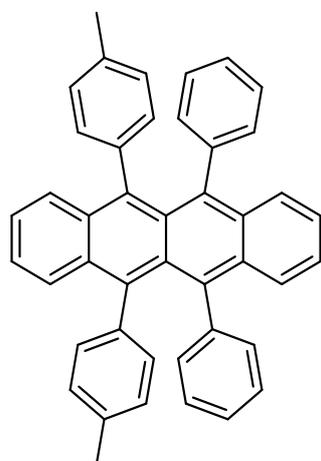
39



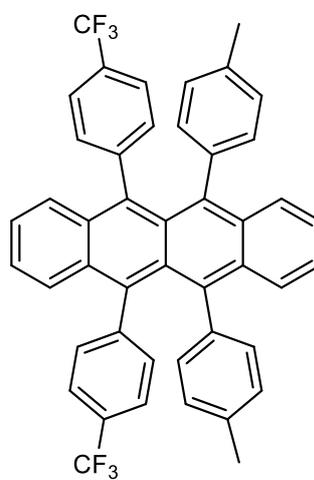
40



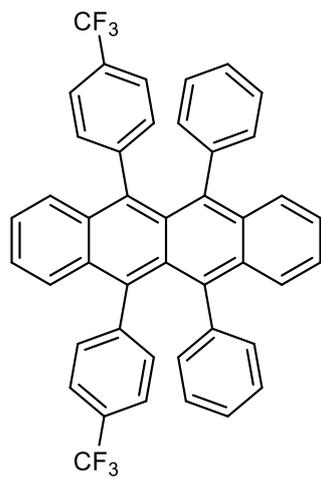
41



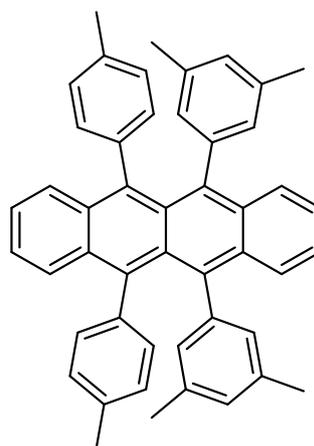
42

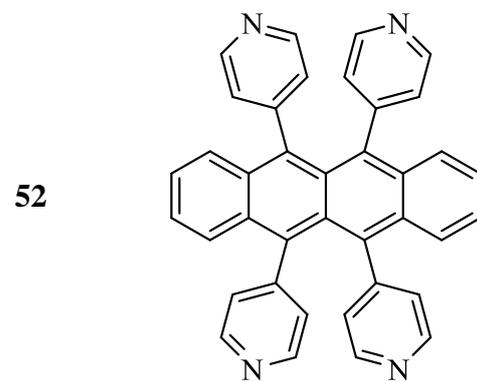
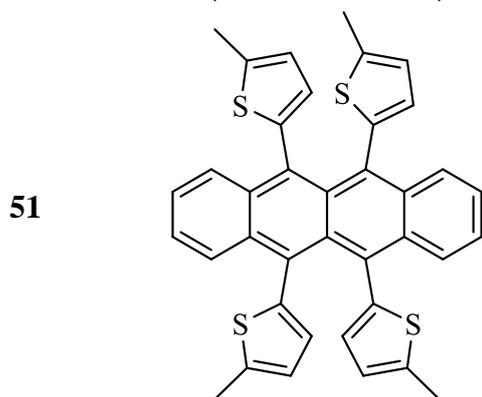
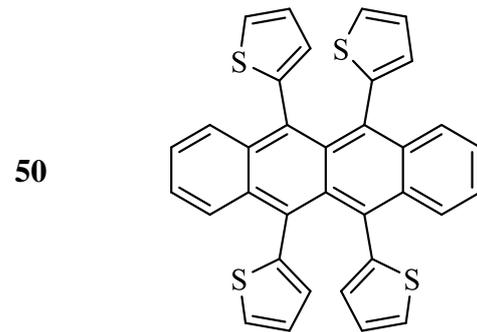
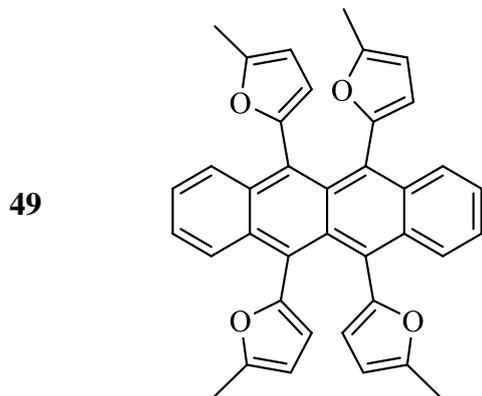
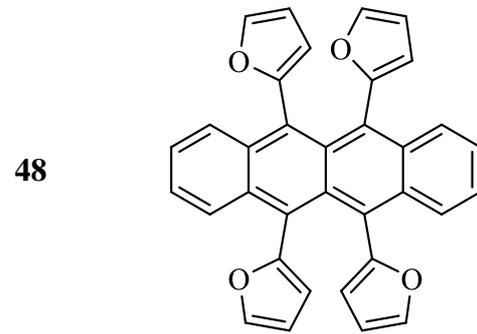
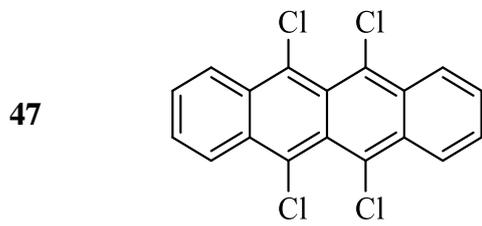
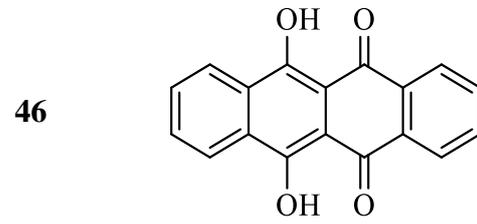
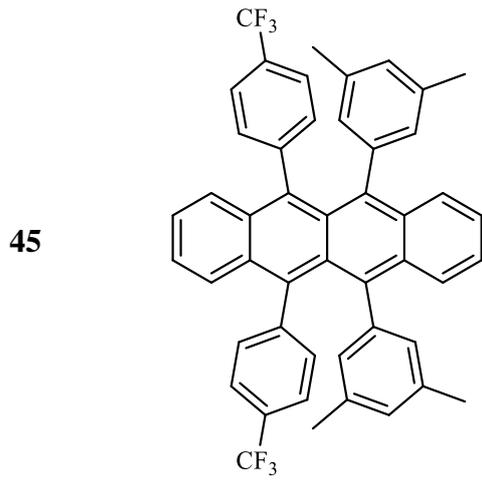


43

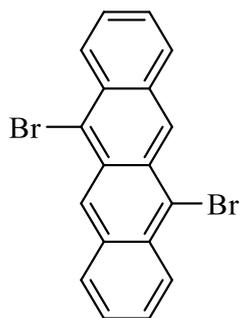


44

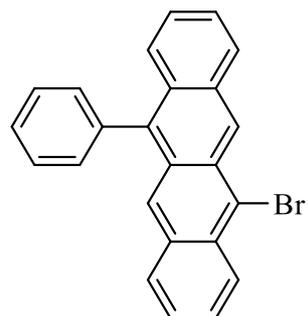




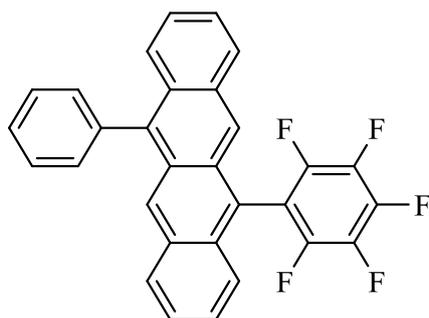
53



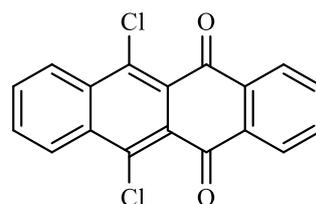
54



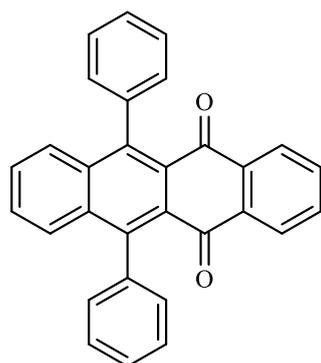
55



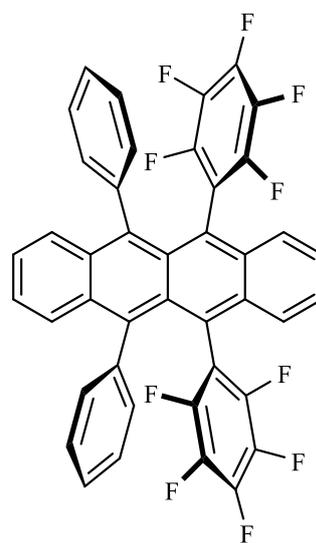
56



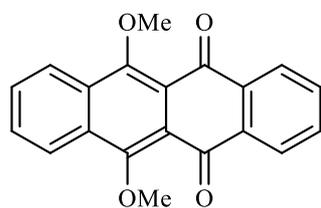
57



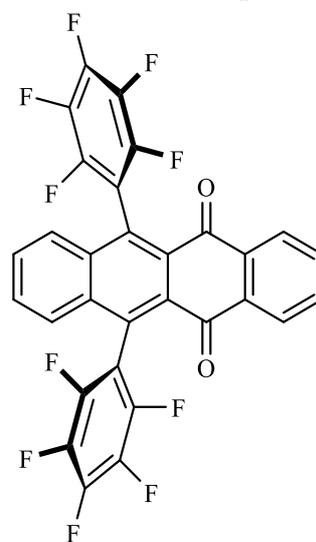
58

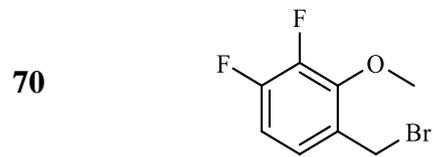
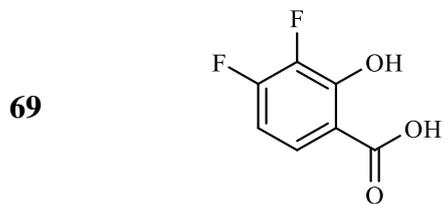
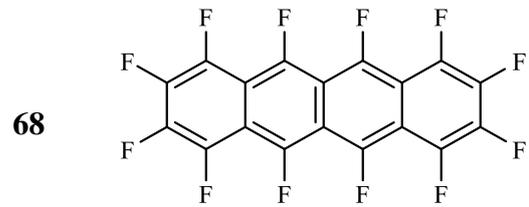
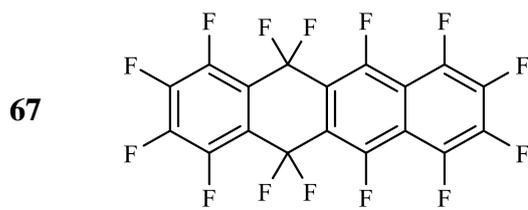
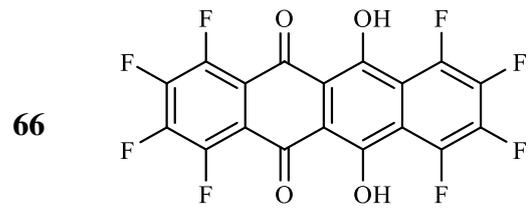
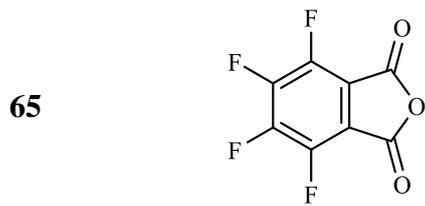
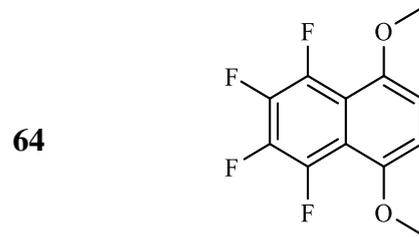
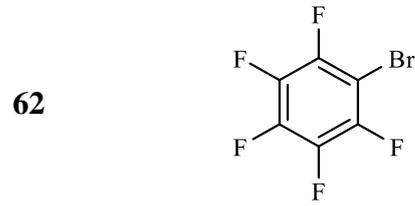
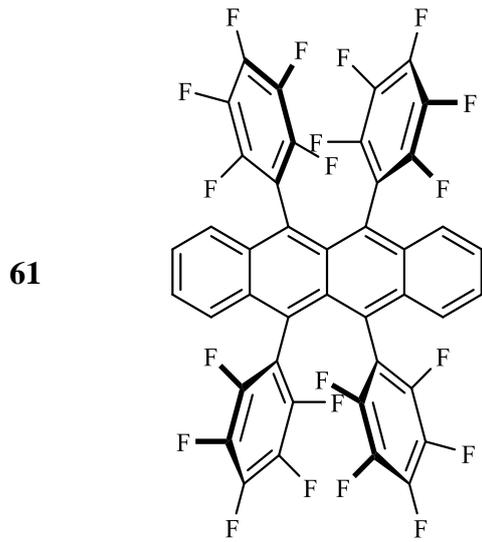


59

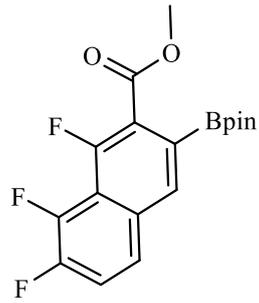


60

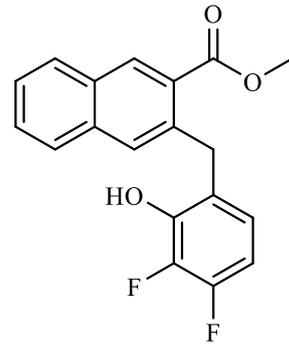




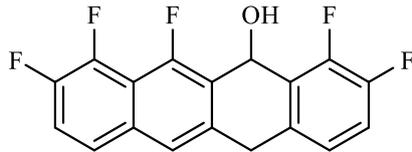
71



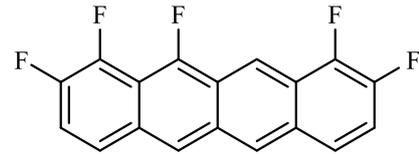
72



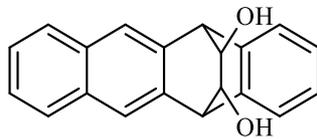
73



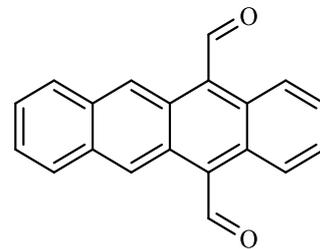
74



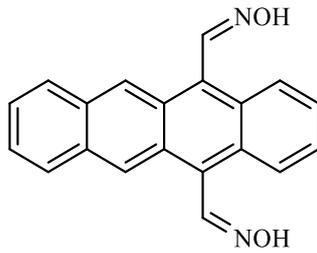
75



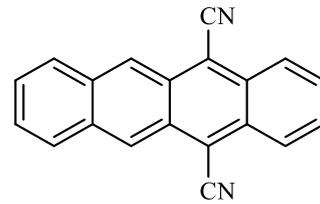
76



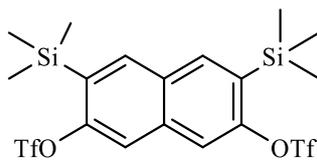
77



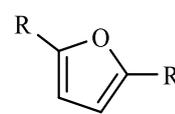
78



79

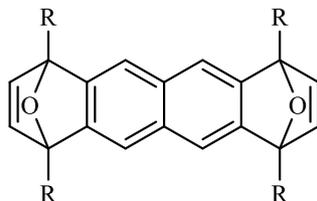


80
a-g

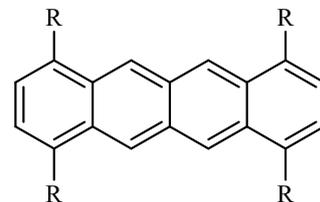


a: -CH₃
 b: -C₂H₅
 c: -C₃H₇
 d und e: -C₄H₉
 f: -C₅H₁₁
 g: -C₆H₁₃

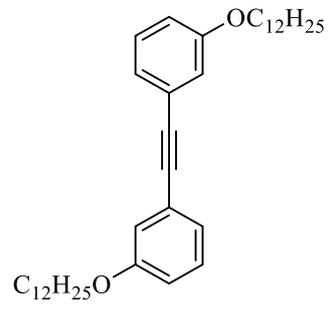
81 a-g



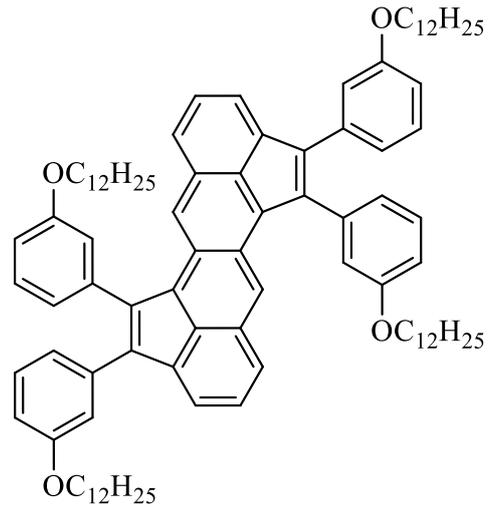
82
a-g



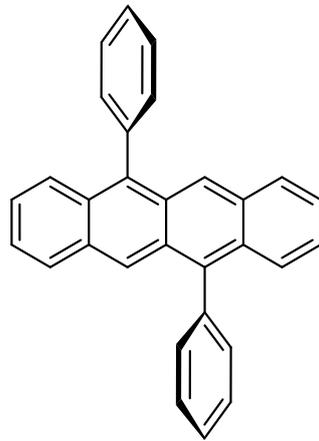
83



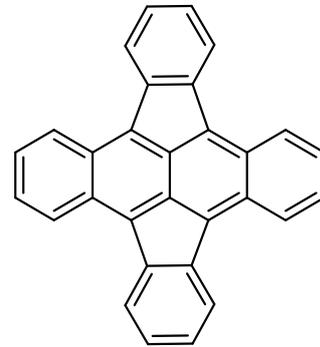
84



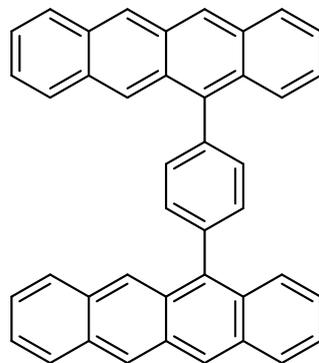
85



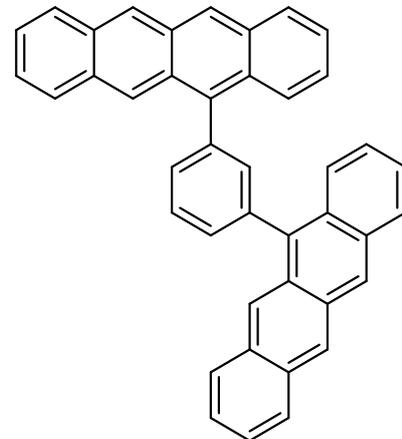
86

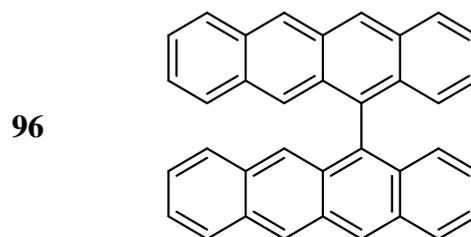
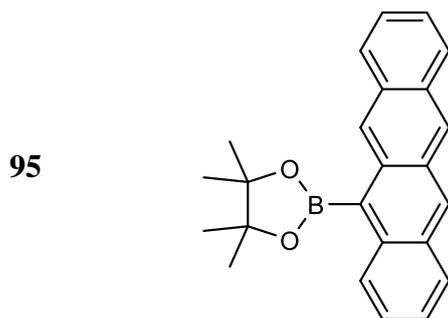
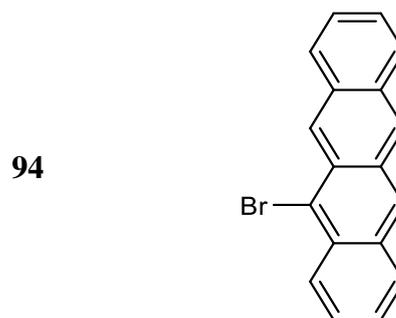
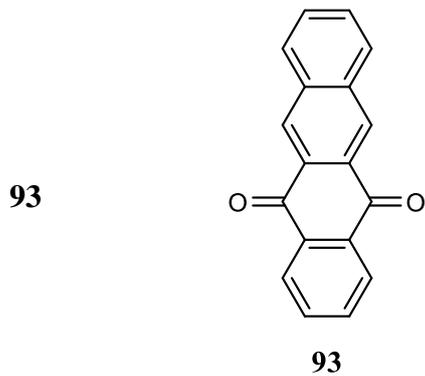
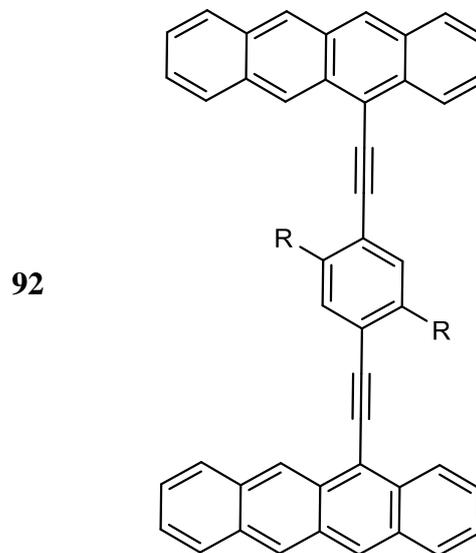
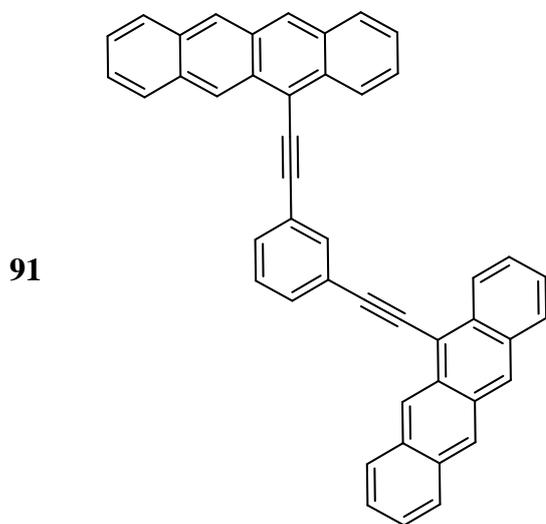
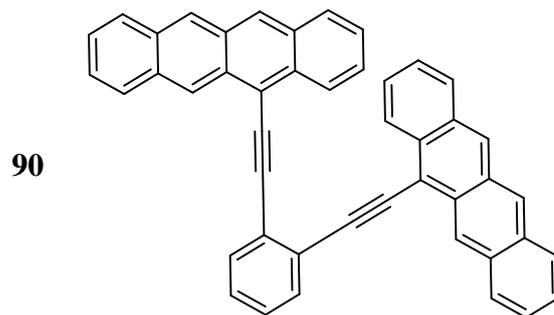
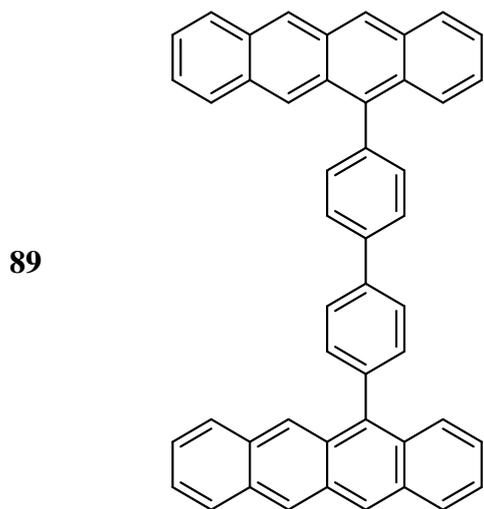


87

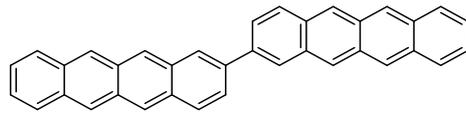


88

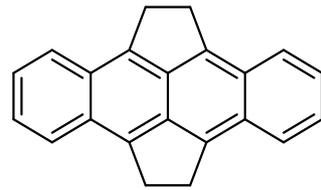




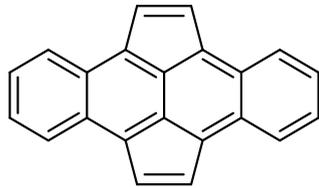
97



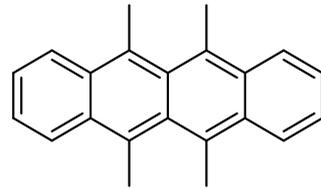
98



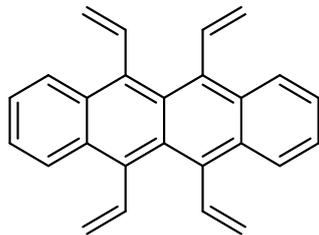
99



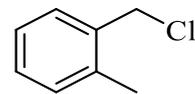
100



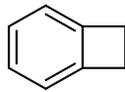
101



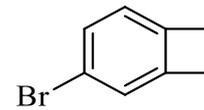
102



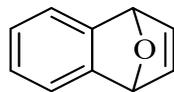
103



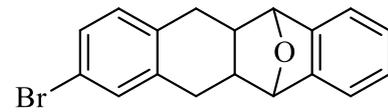
104



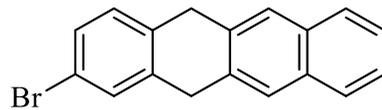
105



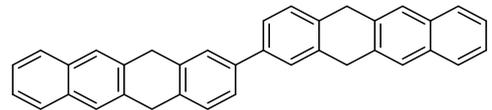
106



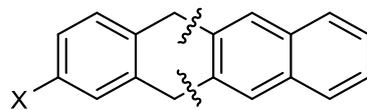
107



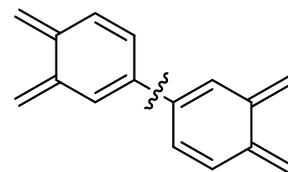
108



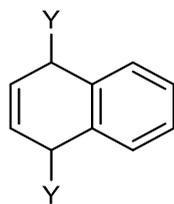
109



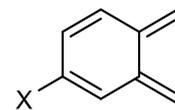
110



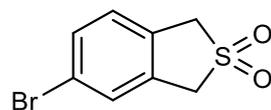
111



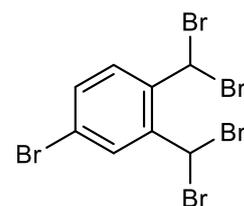
112



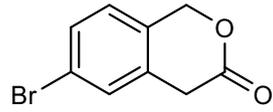
113



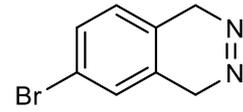
114



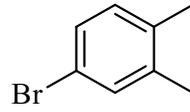
115



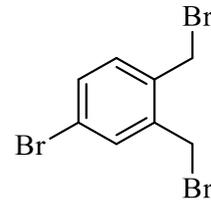
116



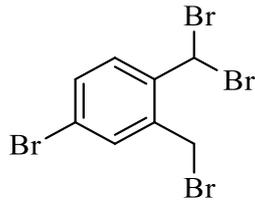
117



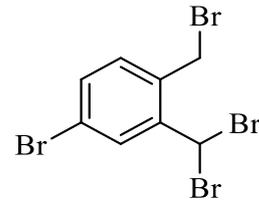
118



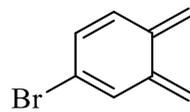
119



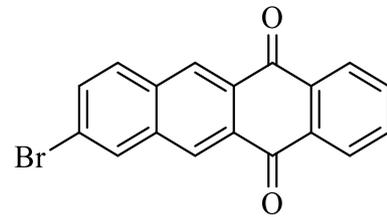
120



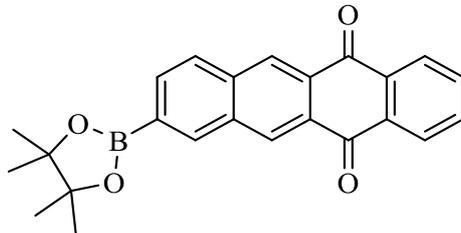
121



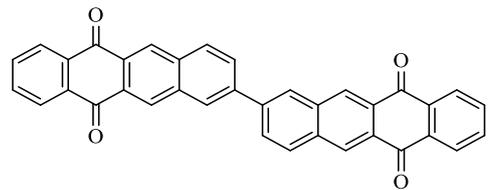
122



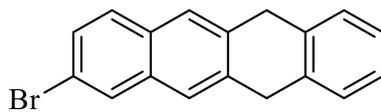
123



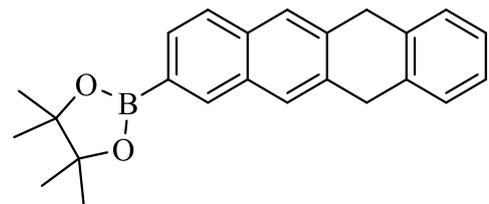
124



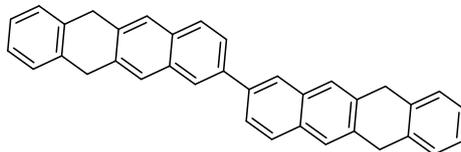
125



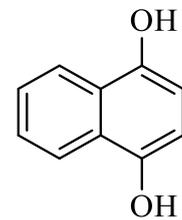
126



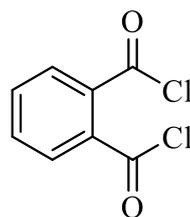
127



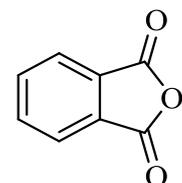
128

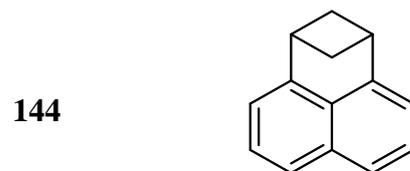
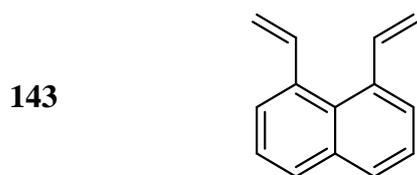
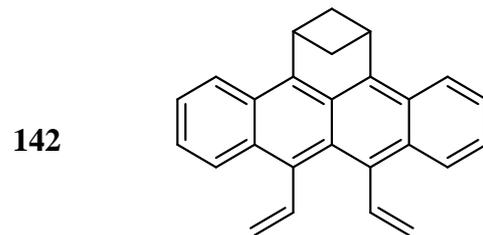
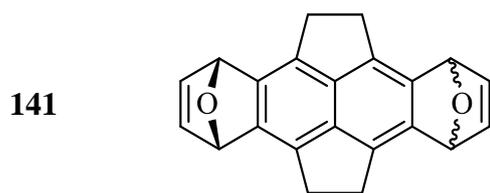
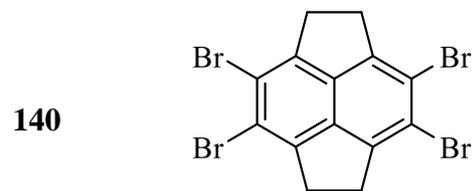
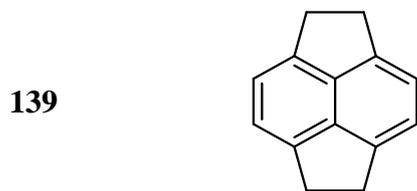
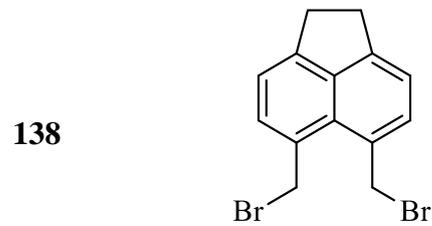
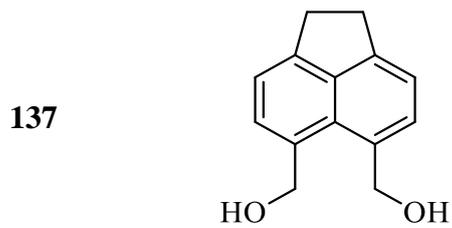
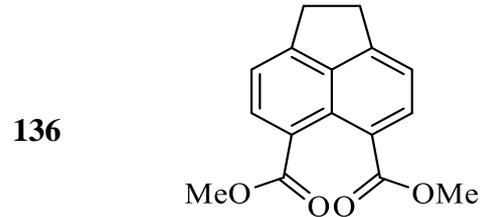
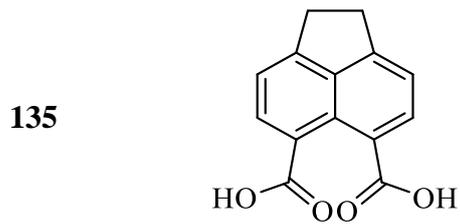
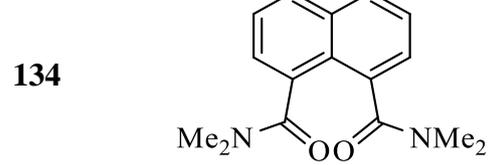
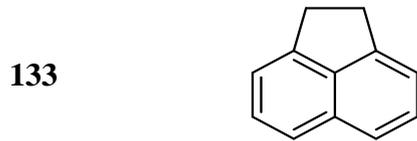
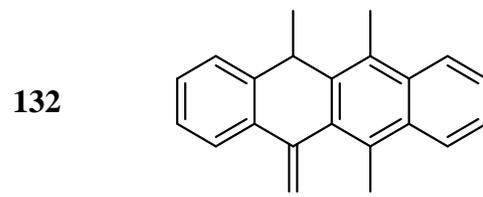
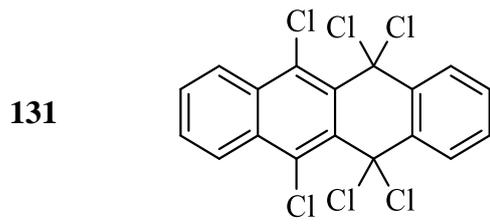


129

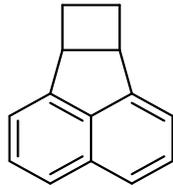


130

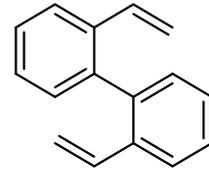




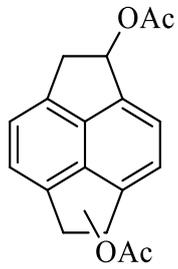
145



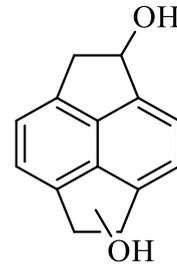
146



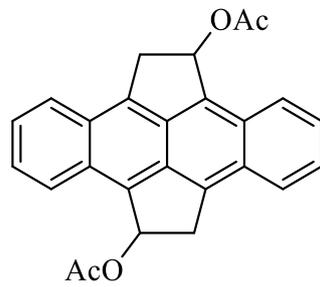
147



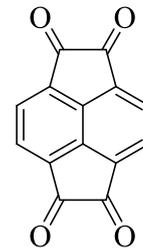
148



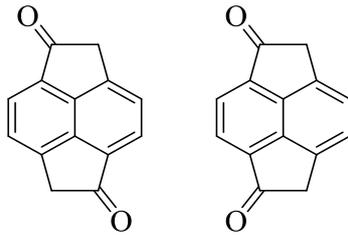
149



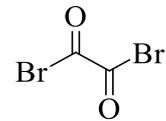
150



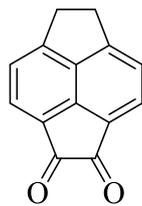
151a
151b



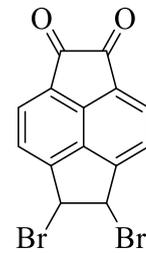
152



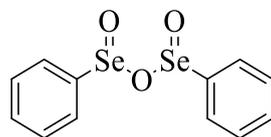
153



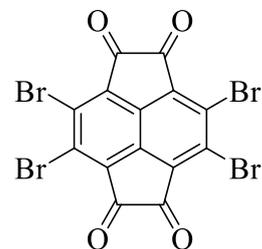
154

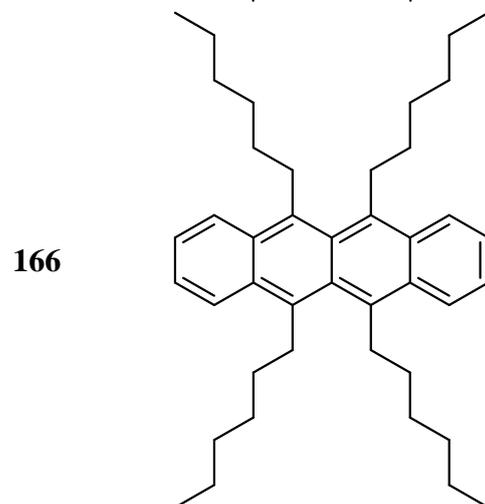
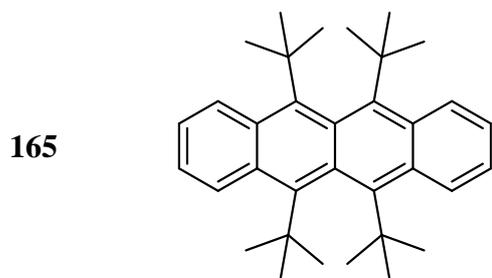
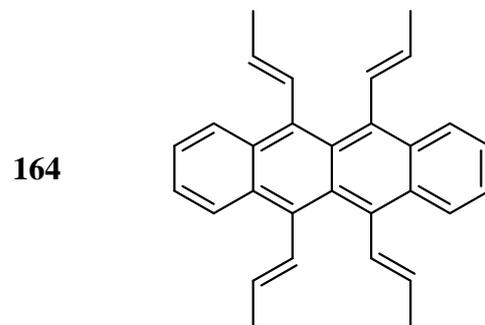
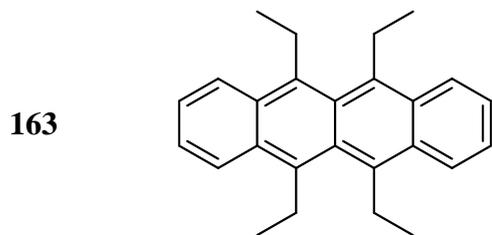
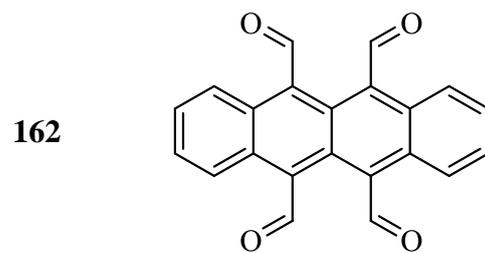
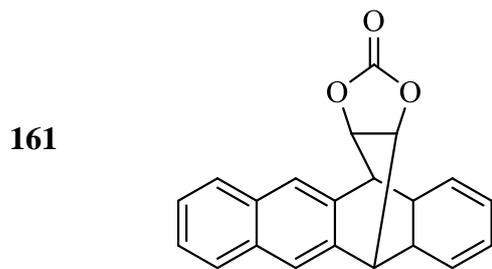
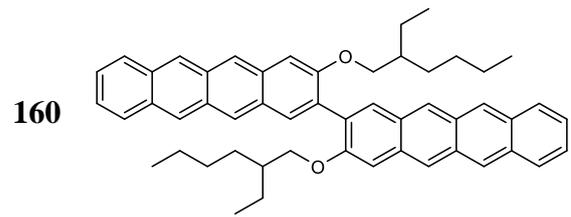
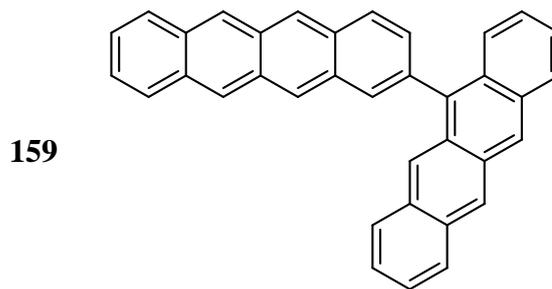
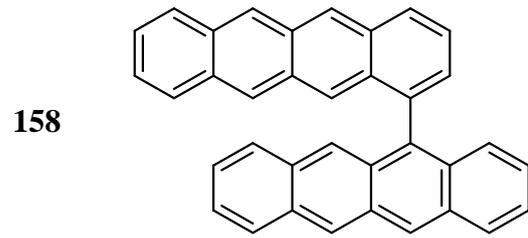
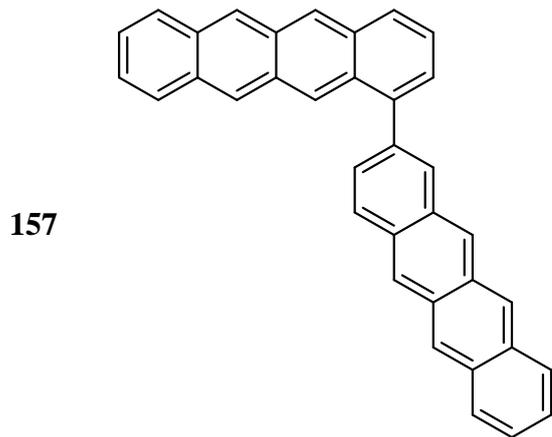


155



156





167

